



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الوادي

كلية العلوم الدقيقة

مخبر الكيمياء التطبيقية والبيئة



أطروحة دكتوراه

مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة الدكتوراه في الطور الثالث (LMD)

الشعبة: كيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

التحليل الكمي والكيفي للمنتجات الفعالة لنباتي *Helianthemum(L) pers* و
Cutandia Dichotoma (forsk) Trab وتطبيقاتها البيوتكنولوجية

إعداد الطالبة: فوحمة عبير

نوقشت بتاريخ [2025/11/17] أمام لجنة المناقشة:

الاسم واللقب	الرتبة	الجامعة	الصفة
بن شيخة نعيمة	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	رئيساً
تامة نور الدين	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مشرقاً
ربيعة عبد الكريم	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مساعد المشرف
زيدان محمد	أستاذ محاضر " أ "	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مناقشاً
غراف نورالدين	أستاذ تعليم عالي	جامعة العربي بن مهدي أم البواقي	مناقشاً
نجيمي محمد السعيد	أستاذ تعليم عالي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشاً
زلاقي عمار	أستاذ تعليم عالي	جامعة العربي بن مهدي أم البواقي	مدعواً

السنة الجامعية: 2025-2026 م / 1446-1447 هـ

الإهداء

قال الله عز وجل " : يرفع الله الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ "

وقال تعالى " : وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ "

" وأنوارُ التَّامِّ لنا تجلَّتْ... ولولا الله ما كُنَّا وصلنا "

الحمدُ لله الذي بنعمته تتمَّ الصالحاتُ، والذي هبَّ البَدءَ ويسرَّ الطريقَ وطيبَّ المنتهى. الحمدُ لله على التمام وحسن التمام

الى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

الى الذي شيد لي أساسات القوة والإصرار ، ووصف لي طريق العزيمة بصبره وتضحياته. الى من زرع في قلبي حلم الوصول ودفعني قدماً نحو الأمام لنيل المبتغى ، الى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام مترجمة في تقديسه للعلم ، مدرستي الأولى في الحياة "والذي الغالي"

الى من علمتني ابجديات الحياة قبل الحروف ، وأسست لي أساساً متيناً من القيم والمعرفة. بين يديك ، تعلمت كيف أواجه التحديات واتعلم من كل تجربة. هذا العمل هو ثمرة جهدك ودروسك ، أهديه إليك عرفاناً بجميلك وامتناناً لكل ما زرعت في قلبي وعقلي ، روح الحياة "أمي الغالية" .

لكما أهدى هذا الإنجاز ، فهو منكما واليكما يعود ، نجاحي ماهو انعكاس لتضحياتكما وصبركما وحبكما اللامحدود.

الى عاضدي الأيمن ومرآة نفسي الصافية ، الى من أستمد صلابتي وأتقاسم بهجة اللحظات . اليكم أقدم فرحة هذا الإنجاز ، خيطاً من ود يربط قلوبنا برباط وثيق "إخواتي"

إلى من كانت صحتهم في الله زادًا ، وكلماتهم دعمًا ، ومواقفهم نورًا في طريق العلم

" إخواتي في الله "

الشكر والعرفان

قَالَ رَسُولُ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ: "يُشْكِرُ اللَّهُ مَنْ لَوْ يُشْكِرُ النَّاسُ"

"ربح أوزمعي أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن العمل طالبا ترضاه وادخلني برحمتك في عبادك
الصالحين"

أتوجه بجزيل الشكر والعرفان:

الى سادة النور وحراس المعرفة , الى من تفتحت مداركي وارتوى فؤادي من معين علمكم الغزير , اليكم أرفع هذا
الجهد المتواضع , شاهداً صامتاً على عظيم فضلكم وأثركم الباقي في ثنايا روحي "أساتذتي الأفاضل"

الى أستاذي الأستاذ الدكتور تامة نور الدين و الأستاذ الدكتور ربيعي عبد الكريم على قبولهما الاشراف على هذا
العمل بصدر رحب ومن دون تردد والذي لم يبخل علي بتوجيههما وندايمهما القيمة والمادفة منذ بداية إعداد
الفكرة البحثية حتى إتمام الرسالة فجزاهما الله خيرا الجزاء , وجعل ذلك في ميزان حسناتهم .

كما أتوجه بخالص الشكر والتقدير الى أساتذتي الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة الأستاذة الدكتورة بن شيخة نعيمة
والدكتور زيدان محمد والأستاذ الدكتور نواف نور الدين والأستاذ الدكتور نجيمي محمد السعيد والأستاذ
الدكتور زلاقي عمار على قبولهم المناقشة ومشاركتهم في اثناء هذا العمل فلکم جزيل الشكر والإمتنان والتقدير
كما أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى الدكتور بوعافية عبد الرحمان، على ما قدّمه لنا من دعم مستمر وتوجيهات
قيّمة، كان لها بالغ الأثر في مساعدتنا في مجال البحث العلمي. فجزاه الله عنا كل خير، ووفقّه لما يحب ويرضى.

ولا يغوتني أن أتقدم بأسمى عبارات الامتنان والعرفان الى مهندس مخير الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة بجامعة
الشميد حمه لخضر الدكتورة ترعة حفيظة، الدكتورة نائم كنفزة , بلول كريمة , بوحامد منى على كل الجهود
والتسهيلات المبذولة لإكمال وإتمام هذا العمل .

المـلـخـص

الملخص :

يهدف هذا العمل إلى الدراسة الفيتوكيميائية وتقييم الفاعلية البيولوجية و البحث عن تطبيقات بيوتكنولوجية لنباتي *Cutandia dichotoma (Forsk.)* و *Helianthemum Lippi (L) pers* من منطقة وادي سوف في الجنوب الشرقي للجزائر .

في المرحلة الأولى من الدراسة ، أظهر المسح الفيتوكيميائي احتواء النباتين على أهم المركبات الفعالة (فينولات بسيطة ، فلافونيدات ، التانينات ، ... الخ). ونظرا لخصائص المركبات الفينولية وأهميتها إرتأبنا أن نقوم بدراستها كيميائيا , حيث أستخلصت هذه المركبات باستخدام النظام العضوي (EtOH/H₂O) وبإجراء الإستخلاص (سائل -سائل) وباستعمال كل من مذيب خلالات الإيثيل والبولتانول والذين أظهرها مستويات عالية من الفينولات الكلية والفلافونيدات حسب التقدير الكمي.

كما خضعت المستخلصات النباتية المحصل عليها لكل من النباتين للتحليل الكروماتوغرافي بواسطة تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) وفي ظل الظروف التجريبية المعتمدة، وبالمقارنة المباشرة لأزمنة المكوث مع تلك الخاصة بالمركبات القياسية، تم الكشف عن 13 مركبًا فينوليًا بتراكيز متفاوتة، من بينها: الروتين، حمض الغاليك، الكيرسيتين، والكومارينات.

أما من الناحية البيولوجية، فقد أظهرت نتائج اختبارات الفعالية المضادة للأوكسدة، التي أجريت على المستخلصات النباتية باستخدام الطرق الكيميائية (FRAP, TAC, DPPH) بالإضافة إلى الطريقة الكهروكيميائية (الفولتامترية الحلقية)، أن جميع المستخلصات المدروسة أبدت نشاطًا مضادًا للأوكسدة، بدرجات متفاوتة، وذلك بالنسبة لكلا النباتين وفي جميع الاختبارات المعتمدة.

كما أظهرت نتائج دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا باستخدام طريقة انتشار الأقراص في الوسط الصلب ضد أربع سلالات بكتيرية موجبة وسالبة الغرام، أن جميع المستخلصات المدروسة قد أبدت نشاطًا مثبطًا لنمو بعض الأنواع البكتيرية.

وعلاوة على ذلك، فقد تم دراسة الفعالية المضادة للسكري من خلال تثبيط إنزيم α -amylase، بالإضافة إلى النشاط المضاد للالتهابات باستخدام اختبار تمسخ الألبومين، وقد أظهرت النتائج أن مستخلص أستيات الإيثيل يمتلك قدرة تثبيطية أعلى مقارنةً بالمستخلص البيتانولي.

وفي إطار الهدف العام للدراسة المتمثل في البحث عن تطبيقات بيوتكنولوجية واعدة لكلا النباتين ، وكمرحلة ثانية ، تم التوجه نحو دراسة مجال البيوتكنولوجيا من خلال التخليق الحيوي لجسيمات الحديد النانوية، مع التركيز على تقييم أنشطتها البيولوجية والتحفيزية.

تم استخدام مستخلصات النباتين كعوامل اختزال وتثبيت في عملية التوليف الأخضر (Green Synthesis) ، مع دراسة تأثير تركيز كلوريد الحديد الثلاثي، بهدف تحسين حجم البلورات وفعاليتها. تم تشخيص الجسيمات النانوية المصنعة حيويًا بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) ، التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة (EDX) ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis) ، حيود الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR).

أظهر طيف إمتصاص (UV-Vis) شدة ذروة رنين البلازمون السطحي عند 296 نانومتر. وأظهر طيف الأشعة تحت الحمراء قمماً مشتركة بين 431 و 518 سم⁻¹ والتي تعزى إلى إهتزاز روابط Fe-O. كما كشف دراسات حيود الأشعة السينية أن جسيمات أكسيد الحديد النانوية عالية النقاء ، بحجم نانوي يتراوح من 13.03 إلى 26.35 نانومتر .بالإضافة إلى ذلك ، أشارت صور المجهر الإلكتروني

الماسح إلى أن الجسيمات التي تم الحصول عليها لها أشكال كروية وغير منتظمة بمتوسط حجم ما بين 16 إلى 24 نانومتر . كما أبدت جميع العينات المحضرة أفضل نشاط مضاد للأوكسدة في اختبارات TAC و DPPH، بالإضافة إلى فعالية متفاوتة ضد الأنواع البكتيرية من معتبرة إلى ضعيفة، ونشاط تحفيزي ضوئي ممتاز تجاه الملوثات العضوية مثل أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل.

الكلمات المفتاحية : *Helianthemum lippi (L.) Pers*، *Cutandia dichotoma (Forsk.)*، المركبات الفينولية، الفاعلية البيولوجية، التطبيقات البيوتكنولوجية، جسيمات الحديد النانوية، الأنشطة التحفيزية .

Abstract

Abstract

This work aims to evaluate the phytochemical composition and biological activities of *Cutandia dichotoma* (Forsk.) and *Helianthemum lippi* (L.) Pers. collected from the Oued Souf region in southeastern Algeria, with a focus on exploring potential biotechnological applications.

In the first phase of the study, the preliminary phytochemical screening revealed that both plants contain important bioactive compounds (simple phenols, flavonoids, tannins, etc.). Given the properties and importance of phenolic compounds, we decided to study them chemically. These compounds were extracted using the organic system (EtOH/H₂O) and the liquid-liquid extraction procedure, using both ethyl acetate and butanol solvents, which showed high levels of total phenols and flavonoids according to quantitative estimation.

The obtained plant extracts from both plants were subjected to chromatographic analysis using high-performance liquid chromatography (HPLC) under approved experimental conditions. By direct comparison of the retention times with those of standard compounds, 13 phenolic compounds were detected at varying concentrations, including rutin, gallic acid, quercetin, and coumarins.

Biologically, the results of antioxidant activity tests conducted on plant extracts using chemical methods (DPPH, TAC, FRAP) and electrochemical methods (cyclic voltammetry) showed that all the extracts studied exhibited varying degrees of antioxidant activity for both plants across all approved tests.

The results of the antibacterial activity study, using the solid-state disk diffusion method against four Gram-positive and Gram-negative bacterial strains, also showed that all the extracts studied exhibited inhibitory activity against the growth of some bacterial species. Furthermore, the antidiabetic activity was studied through the inhibition of the α -amylase enzyme, in addition to anti-inflammatory activity using the albumin denaturation test. The results showed that the ethyl acetate extract possessed a higher inhibitory capacity compared to the butanolic extract.

Within the overall objective of the study, which is to explore promising biotechnological applications for both plants, the second phase focused on biotechnology through the biosynthesis of iron nanoparticles, with an emphasis on evaluating their biological and catalytic activities. Extracts from the two plants were used as reducing and stabilizing agents in the green synthesis process, while the effect of iron(III) chloride concentration was studied to optimize crystal size and effectiveness. The biosynthesized nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The UV-Vis spectrum showed an intense surface plasmon resonance (SPR) peak at 296 nm. FT-IR spectra displayed characteristic peaks between 431 and 518 cm⁻¹, attributed to the stretching

Abstract

vibrations of Fe–O bonds. X-ray diffraction analysis revealed that the iron oxide nanoparticles were of high purity, with particle sizes ranging from 13.03 to 26.35 nm. In addition, scanning electron microscope (SEM) images indicated that the synthesized particles had both spherical and irregular shapes, with an average size ranging from 16 to 24 nm.

All prepared samples also exhibited the best antioxidant activity in the TAC and DPPH assays, in addition to varying efficacy against bacterial strains, ranging from significant to weak, and demonstrated excellent photocatalytic activity against organic pollutants such as methylene blue and methyl red

Keywords: *Cutandia dichotoma* (Forsk.), *Helianthemum lippi* (L.) Pers., phenolic compounds, biological activity, biotechnological applications, iron nanoparticles, catalytic properties.

المحتويات	
I	الإهداء
II	الشكر والعرفان
IV	الملخص
VIII	الفهرس
XIV	قائمة الأشكال
VIII	قائمة الجداول
VIII	قائمة الرموز
2	مقدمة
4	قائمة المراجع
الفصل الأول: الدراسة النظرية للنباتات المدروسة	
6	مقدمة
6	I. تعريف النباتات الطبية
6	1.I. الدراسة النظرية لنبات <i>Helianthemum Lippi L</i>
6	1.1.I. العائلة السستية <i>Cistaceae</i>
6	2.1.I. جنس <i>Helianthemum</i>
6	3.1.I. الوصف المورفولوجي لنبات السمهري
7	4.1.I. التصنيف العلمي
8	5.1.I. التوزيع الجغرافي
8	6.1.I. الخصائص البيولوجية
9	7.1.I. الدراسة البيليوغرافية
9	2.I. الدراسة النظرية لنبات <i>Cutandia dichotoma</i>
9	1.2.I. العائلة النجيلية <i>Poaceae</i>
10	2.2.I. الجنس <i>Cutandia</i>
10	3.2.I. الوصف المورفولوجي لنبات اللمص
10	4.2.I. التوزيع الجغرافي
11	5.2.I. التصنيف العلمي
11	6.2.I. الخصائص البيولوجية
12	7.2.I. الدراسة البيليوغرافية
13	قائمة المراجع
الفصل الثاني : المركبات الفينولية والفاعلية البيولوجية	

18	مقدمة
19	1.II. المركبات الفينولية
19	1.1. II. تصنيف المركبات الفينولية
19	1.1.1.II. الأحماض الفينولية
19	2.1.1.II. الفلافونويدات
20	3.1.1.II. التانينات
21	2.1. II. الخصائص الكيميائية للمركبات الفينولية
21	1.2.1. II. الخصائص الفيزيوكيميائية
22	2.II. الفعالية المضادة للأكسدة
22	1.2.II. الجذور الحرة
22	1.1.2.II. أنواع الجذور الحرة
22	2.1.2.II. مصادر الجذور الحرة
23	3.1.2.II. آلية تشكل الجذور الحرة
23	4.1.2.II. آلية عمل الجذور الحرة
23	2.2.II. الإجهاد التأكسدي
23	3.2.II. مضادات الأكسدة
24	1.3.2.II. أنواع مضادات الأكسدة
24	2.3.2.II. آلية عمل مضادات الأكسدة (المركبات الفينولية)
25	3.II. الفعالية المضادة للبكتيريا
25	1.3.II. تعريف البكتيريا
26	2.3.II. تصنيف البكتيريا
26	1.2.3.II. من حيث أشكالها المورفولوجية
26	2.2.3.II. من حيث طريقة التلوين
26	2.3.3.II. من حيث الأثر على الإنسان
28	3.3.II. تعريف المضادات الحيوية
28	1.3.3.II. أنواع المضادات الحيوية
29	2.3.3.II. آلية عمل المضادات الحيوية إتجاه البكتيريا
29	4.II. الفعالية المضادة للإلتهابات
29	1.4.II. تعريف الإلتهاب
29	2.4.II. أسباب الإلتهاب
29	1.2.4.II. الأسباب الفيزيائية
29	2.2.4.II. الأسباب البيولوجية

29	3.2.4.II. الأسباب الكيميائية
30	4.2.4.II. الأسباب النفسية
30	3.4.II. تعريف مضادات الإلتهاب
30	1.3.4.II. تصنيف مضادات الإلتهاب
30	5.II. الفعالية المضادة للسكري
30	1.5.II. تعريف داء السكري
31	2.5.II. أنواع داء السكري
31	1.2.5.II. داء السكري من النوع الأول (T1DM)
31	2.2.5.II. داء السكري من النوع الثاني (T2DM)
31	3.2.5.II. سكر الحمل (Gestational Diabetes)
31	3.5.II. آلية عمل مضاد السكري
32	4.II. الجزء العملي
32	1.4.II. المواد وطرق الدراسة
32	2.4.II. المنهجية المعتمدة
32	1.2.4.II. جني العينات
32	2.2.4.II. تحضير المادة النباتية
33	3.4.II. الإختبارات الفيتوكيميائية الأولية
33	1.3.4.II. الكشف عن القلويدات
33	2.3.4.II. الكشف عن الفينولات
33	3.3.4.II. الكشف عن الفلافونيدات
33	4.3.4.II. الكشف عن الصابونين
33	5.3.4.II. الكشف عن العفصيات
33	6.3.4.II. الكشف عن الستيروولات والتربينات الثلاثية (اختبار ليبيرمان-بورشارد)
34	7.3.4.II. الكشف عن السكريدات
34	8.3.4.II. الكشف عن الكومارينات
34	9.3.4.II. الكشف عن الزيوت الطيارة
34	4.4.II. استخلاص المركبات الفينولية
36	5.4.II. التقدير النوعي و الكمي لبعض نواتج الأيض الثانوي
36	1.5.4.II. الفصل بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)
37	2.5.4.II. تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية (TPC)
38	3.5.4.II. تقدير كمية الكلية للفلافونيدات (TFC)
39	6.4.II. الفعالية البيولوجية

39	1.6.4.II. الفاعلية المضادة للأكسدة
39	1.1.6.4.II. الطرق الكيميائية
43	2.1.6.4.II. الطريقة الكهروكيميائية
43	2.6.4.II. الفاعلية المضادة للبكتيريا
43	1.2.6.4.II. طريقة الإنتشار على الأقراص
43	2.2.6.4.II. السلالات البكتيرية المدروسة
43	3.2.6.4.II. طريقة العمل
44	3.6.4.II. الفعالية المضادة للسكري
45	1.3.6.4.II. طريقة α - amylase
45	4.6.4.II. الفاعلية المضادة للإلتهابات
46	5.II. النتائج والمناقشة
46	1.5.II. نتائج الكشف الكيميائي
47	2.5.II. الخصائص الفيزيائية
48	3.5.II. مردود الاستخلاص
49	4.5.II. التقدير الكمي للمركبات الفينولية بواسطة جهاز كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC
53	5.5.II. تقدير كمية الفينولات الكلية (TPC)
54	6.5.II. تقدير كمية الفلافونيدات الكلية (TFC)
55	7.5.II. الفاعلية المضادة للأكسدة
55	1.7.5.II. الطرق الكيميائية
55	1.1.7.5.II. إختبار الجذور الحرة DPPH
57	2.1.7.5.II. إختبار موليبيدات الفوسفات (TAC)
58	3.1.7.5.II. القدرة الإرجاعية للحديد (FRAP)
59	2.7.5.II. الطريقة الكهروكيميائية
61	8.5.II. الفاعلية المضادة للبكتيريا
64	9.5.II. الفعالية المضادة للسكري
66	10.5.II. الفاعلية المضادة للإلتهابات
68	قائمة المراجع
الفصل الثالث : المواد النانوية وتطبيقاتها	
78	مقدمة
79	1.III. معلومات عامة عن المواد النانوية
79	1.1.III. المواد النانوية

79	2.1.III. الجسيمات النانوية
79	2.III. خواص المواد النانوية
79	1.2.III. الخواص البصرية القابلة للضغط
80	2.2.III. الخصائص الحفزية
80	3.2.III. الخواص المغناطيسية
81	4.2.III. الخواص الميكانيكية
81	5.2.III. الخواص البيولوجية
81	3.III. تصنيف المواد النانوية
81	1.3.III. تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها
82	2.3.III. تصنيف المواد النانوية حسب تركيبها الكيميائي
83	4.III. أشكال المواد النانوية
83	1.4.III. النقاط الكمية
83	2.4.III. الأسلاك النانوية
83	3.4.III. الأنابيب النانوية
84	4.4.III. الألياف النانوية
84	5.4.III. الكرات النانوية
84	6.4.III. حلقات النانو/ حلزونات النانو/ نوابض النانو
84	5.III. العوامل المؤثرة على تصنيع المركبات النانوية لأكاسيد المعادن
85	6.III. طرق تحضير الجسيمات النانوية
85	1.6.III. توليف NPs بواسطة Sol- Gel
86	2.6.III. توليف NPs عن طريق المعالجة الحرارية المائية
87	3.6.III. التخليق الحيوي الأخضر للجسيمات النانوية
88	7.III. آلية التحضير الأخضر
88	8.III. نظرة عامة أكاسيد الحديد
88	1.8.III. معدن الحديد
89	2.8.III. أكاسيد الحديد
89	3.8.II. أطوار أكاسيد الحديد
90	1.3.8.II. الهيماتيت (α -Fe ₂ O ₃ (Hematite))
90	2.3.8.II. β -Fe ₂ O ₃
91	3.3.8.II. ϵ -Fe ₂ O ₃
91	4.3.8.II. Fe ₃ O ₄ (Magnetite)

92	FeO (Wüstite) .5.3.8.II
92	(γ -Fe ₂ O ₃) Maghemite .6.3.8.II
93	4.8.III تطبيقات الجسيمات النانوية لأكاسيد الحديد
94	9.III الجزء العملي
94	1.9.III المواد و طرق الدراسة
94	2.9.III المنهجية المعتمدة
94	1.2.9.III جمع وتحضير المستخلصات النباتية
95	3.9.III التخليق الأخضر الحيوي لـ FeO NPs بواسطة المستخلصات النباتية
96	1.3.9.III آلية التفاعل
96	4.9.III تقنيات التوصيف
96	1.4.9.III الخصائص الهيكلية والمورفولوجية
97	2.4.9.III الخواص البصرية
99	5.9.III التطبيقات البيولوجية والتحفيزية
99	1.5.9.III الفاعلية المضادة للأكسدة
99	2.5.9.III الفاعلية المضادة للبكتيريا
99	3.5.9.III التحفيز الضوئي
99	6.9.III النتائج والمناقشة
99	1.6.9.III توصيف الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد النانوية FeO NPs
110	2.6.9.III التطبيقات البيولوجية والتحفيزية
110	1.2.6.9.III الفاعلية المضادة للأكسدة
113	2.2.6.9.III الفاعلية المضادة للبكتيريا
117	3.2.6.9.III التحفيز الضوئي
120	قائمة المراجع
129	خاتمة
132	الملاحق

قائمة الأشكال		
الفصل الأول: الدراسة النظرية للنباتات المدروسة		
7	تمثل نبتة ،أزهار ،أوراق نبات <i>Helianthemum lippi (l.)</i>	الشكل(1.I)
8	يوضح الإنتشار الجغرافي ل <i>H.Lippi L</i> في العالم	الشكل(2.I)
10	تمثل نبتة ، أوراق ، سيقان نبات <i>C. dichotoma</i>	الشكل(3.I)
11	يوضح الإنتشار الجغرافي لنبات <i>C.dichotoma</i> في العالم	الشكل(4.I)
الفصل الثاني: المركبات الفينولية والفعالية البيولوجية		
18	ملخص الفصل	الشكل(1.II)
20	الهيكل الأساسي للفلافونيدات	الشكل(2.II)
20	بنية التانينات المكثفة	الشكل(3.II)
20	بنية التانينات المتحللة	الشكل(4.II)
21	الوضعيات الميزوميرية للفينول	الشكل(5.II)
25	آلية نقل الإلكترون (SET) لنشاط الفينول المضاد للأكسدة	الشكل(6.II)
25	آلية نقل ذرة الهيدروجين (HAT) لنشاط الفينول المضاد للأكسدة	الشكل(7.II)
27	صورة توضيحية للبنية المجهرية ل <i>Escherichia Coli</i>	الشكل(8.II)
27	صورة توضيحية للبنية المجهرية ل <i>aeruginosa Pseudomonas</i>	الشكل(9.II)
28	صورة توضيحية للبنية المجهرية ل <i>Klebsiella Pneumoniae</i>	الشكل(10.II)
28	صورة توضيحية للبنية المجهرية ل <i>aureus Staphylococcus</i>	الشكل(11.II)
32	الموقع الجغرافي لولاية وادي سوف	الشكل(12.II)
35	مخطط توضيحي لخطوات عملية الإستخلاص	الشكل(13.II)
38	المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA) لإختبار TPC	الشكل(14.II)
39	المنحنى القياسي للروتين (Rutine) لإختبار TFC	الشكل(15.II)
40	آلية تقليل الجذر الحر DPPH [•] بواسطة مضادات الأكسدة	الشكل(16.II)
41	منحنى نسبة التثبيط جذر DPPH [•] لحمض الأسكوربيك	الشكل(17.II)
41	المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA) لإختبار TAC	الشكل(18.II)
42	رسم تخطيطي للقدرة الإرجاعية للحديد FRAP	الشكل(19.II)
42	المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك (AA) لإختبار FRAP	الشكل(20.II)
45	منحنى نسبة التثبيط السكري للمركب القياسي أكاربوز .	الشكل(21.II)
48	قيم مردود الاستخلاص لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk (L)Pers</i>	الشكل(22.II)

50	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> كروماتوغرام مستخلصات نبات ، أسيتات الإيثيل (a) ، البوتانول (b).	الشكل (23.II)
51	كروماتوغرام مستخلصات نبات <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> ، أسيتات الإيثيل (a) ، البوتانول (b).	الشكل (24.II)
53	المحتوى الفينولي لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الشكل (25.II)
54	المحتوى الفلافونيدي لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الشكل (26.II)
56	منحنى نسبة التثبيط جذر * DPPH لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> (a) و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> (b)	الشكل (27.II)
56	أعمدة بيانية لقيم IC_{50} لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الشكل (28.II)
57	مخطط يوضح قيم TAC لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الشكل (29.II)
59	مخطط يوضح قيم FRAP لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الشكل (30.II)
60	المنحنى القياسي لحمض الغاليك (AG)	الشكل (31.II)
60	المنحنيات الفولطامترية الحلقية ل(AG)	الشكل (32.II)
61	المنحنيات الفولطامترية الحلقية لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi L (AcOEt(a): n-BuOH (b))</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk (AcOEt (c): n-BuOH (d))</i>	الشكل (33.II)
63	مخطط يوضح معدلات قطر التثبيط لمستخلصات نبات <i>Helianthemum Lippi L ((AcOEt(a): n-BuOH (b))</i>	الشكل (34.II)
63	مخطط يوضح معدلات قطر التثبيط لمستخلصات نبات <i>Cutandia dichotoma (AcOEt (c): n-BuOH (d)) Forsk</i>	الشكل (35.II)
65	منحنى نسبة التثبيط السكري لمستخلصات نباتي (a) <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> (b) ضد إنزيم α -amylase.	الشكل (36.II)
67	نسبة تثبيط تمسخ الالبومين لمستخلصات نباتي (a) <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> (b)	الشكل (37.II)

الفصل الثالث: المواد النانوية وتطبيقاتها		
78	ملخص الفصل	الشكل (1.III)
82	تصنيف الجسيمات النانوية حسب تركيبها	الشكل (2.III)
83	أنواع المواد النانوية ذات الأساس الكربوني	الشكل (3.III)
86	مخطط تمثيلي لمبدأ تقنية Sol gel	الشكل (4.III)
87	مخطط توضيحي لعملية المعالجة المائية الحرارية	الشكل (5.III)
87	مخطط تمثيلي للتخليق الحيوي الأخضر	الشكل (6.III)
88	آلية التحضير الأخضر للجسيمات النانوية	الشكل (7.III)
90	التركيب البلوري للهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)	الشكل (8.III)
91	التركيب البلوري لـ $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	الشكل (9.III)
91	التركيب البلوري لـ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	الشكل (10.III)
92	التركيب البلوري لـ Fe_3O_4 (Magnetite)	الشكل (11.III)
92	التركيب البلوري لـ FeO (Wüstite)	الشكل (12.III)
93	التركيب البلوري لـ $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ Maghemite	الشكل (13.III)
95	طريقة تحضير جسيمات الحديد النانوية بواسطة مستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi</i> و <i>Cutandia dichotoma (Forsk.)</i> <i>(L) pers</i>	الشكل (14.III)
96	آلية توليف جزيئات الحديد النانوية إنطلاقاً من المستخلصات النباتية	الشكل (15.III)
100	أطياف الأشعة فوق البنفسجية للمستخلص والعينات التي تم تصنيعها بتركيزات مختلفة بإستخدام مستخلصات نباتي <i>Cutandia (b)</i> و <i>Helianthemum Lippi L pers (a)</i> <i>dichotoma Forsk</i>	الشكل (16.III)
101	لخصائص الضوئية لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: فجوة النطاق الضوئية المباشرة ، فجوة النطاق الضوئية الغير مباشرة ، طاقة أورباخ ، لنباتي (a) ، b ، c) <i>Cutandia dichotoma</i> و <i>Helianthemum Lippi L pers</i> f) ، e ، <i>Forsk (d)</i>	الشكل (17.III)
104	أطياف FTIR لجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المصنعة من نباتي <i>Cutandia dichotoma</i> و <i>Helianthemum Lippi L pers(a)</i> <i>Forsk(b)</i>	الشكل (18.III)
105	أطياف الأشعة السينية XRD لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ المحضرة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> بتركيزات مختلفة من كلوريد الحديد	الشكل (19.III)

106	أطياف الأشعة السينية XRD لـ α -Fe ₂ O ₃ المحضرة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk بتراكيز مختلفة من كلوريد الحديد.	الشكل (20.III)
107	صور SEM لـ α -Fe ₂ O ₃ المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> بتراكيز مختلفة 0.04M (f, e) 0.1M (d, c) 0.07 M(b, a)	الشكل (21.III)
108	صور EDX لـ α -Fe ₂ O ₃ المحضر بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> .	الشكل (22.III)
109	صور SEM لـ α -Fe ₂ O ₃ المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk بتراكيز مختلفة 0.04M (a), 0.1M (d, c) 0.07 M(b, e) (f, e)	الشكل (23.III)
110	صور EDX لـ α -Fe ₂ O ₃ المحضر بواسطة مستخلص <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk	الشكل (24.III)
111	منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH لـ α -Fe ₂ O ₃ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> (a) و <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk (b)	الشكل (25.III)
111	قيم IC ₅₀ لـ α -Fe ₂ O ₃ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> (a) و <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk (b)	الشكل (26.III)
113	مخطط يوضع قيم TAC لـ α -Fe ₂ O ₃ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> (a) و <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk (b)	الشكل (27.III)
115	صور موضحة لتأثير α -Fe ₂ O ₃ NPs على السلالة البكتيرية <i>Escherichia coli</i>	الشكل (28.III)
115	صور موضحة لتأثير α -Fe ₂ O ₃ NPs على السلالة البكتيرية <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	الشكل (29.III)
116	صور موضحة لتأثير α -Fe ₂ O ₃ NPs على السلالة البكتيرية <i>Staphylococcus aureus</i>	الشكل (30.III)
116	صور موضحة لتأثير α -Fe ₂ O ₃ NPs على السلالة البكتيرية <i>Bacillus subtilis</i>	الشكل (31.III)
116	مخطط يوضح معدلات قطر التثبيط لـ α -Fe ₂ O ₃ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i>	الشكل (32.III)
118	تفاعل التأثير الزمني لـ α -Fe ₂ O ₃ NPs على تحلل كل من صبغة أزرق الميثيلين (MB) وأحمر الكونغو (CR) والمصنع حيويًا بواسطة مستخلصات	الشكل (33.III)

	<i>Helianthemum Lippi L</i> (d) ،b):CR(c ، MB(a)نباتي <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> (h) ،f): CR(G ،MB(e)	
--	---	--

قائمة الجداول		
الفصل الأول: الدراسة النظرية للنباتات المدروسة		
7	التصنيف العلمي لنبات السمهري	الجدول (1.I)
11	التصنيف العلمي لنبات اللمص	الجدول (2.I)
الفصل الثاني: المركبات الفينولية والفعالية البيولوجية		
19	أهم هياكل أحماض البنزويك	الجدول (1.II)
19	أهم هياكل أحماض سيناميك	الجدول (2.II)
37	الشروط التجريبية المستخدمة لفصل المركبات الفينولية	الجدول (3.II)
43	السلالات البكتيرية المختبرة	الجدول (4.II)
44	حساسية البكتيريا	الجدول (5.II)
46	نتائج الكشف الكيميائي للمركبات الفعالة في نباتي <i>Helianthemum</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> و <i>Lippi (L)Pers</i>	الجدول (6.II)
47	الخصائص الفيزيائية	الجدول (7.II)
48	مردود الإستخلاص	الجدول (8.II)
49	معطيات كروماتوغرام المحلول القياسي	الجدول (9.II)
52	التقدير الكمي للمركبات الفينولية بواسطة HPLC	الجدول (10.II)
53	كمية الفينولات الكلية لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> و <i>(L)Pers</i>	الجدول (11.II)
54	كمية الفلافونويدات الكلية لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> و <i>(L)Pers</i>	الجدول (12.II)
55	قيم IC_{50} لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (13.II)
57	قيم TAC لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (14.II)
58	قيم FRAP لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (15.II)
60	نتائج تقدير الفاعلية المضادة للأوكسدة لمستخلصات نباتي <i>Cutandia dichotoma</i> و <i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i> باستخدام الفولطامتري الحلقي <i>Forsk</i>	الجدول (16.II)
62	النشاطية ضد البكتيرية للمضادات الحيوية	الجدول (17.II)
62	معدلات أقطار التثبيط لنبات <i>H.Lippi L</i> إتجاه السلالات البكتيرية	الجدول (18.II)

63	معدلات أقطار التثبيط لنبات <i>D. Cutandia</i> إتجاه السلالات البكتيرية	الجدول (19.II)
65	قيم IC_{50} لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L) Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> ضد إنزيم α - amylase	الجدول (20.II)
66	قيم IC_{50} لمستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi (L) Pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i> لإختبار تمسخ البروتين	الجدول (21.II)
الفصل الثالث: المواد النانوية وتطبيقاتها		
89	قائمة أكاسيد الحديد ، هيدروكسيدات ، و هيدروكسيدات الأندوكسي	الجدول (1.III)
102	القيم الضوئية لفجوة النطاق الضوئية المباشرة والغير مباشرة و طاقة أورياخ لجسيمات α - Fe_2O_3 المصنعة من مستخلصات نباتي <i>Helianthemum Lippi L pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (2.III)
112	قيم نسبة تثبيط جذر DPPH \cdot ل α - Fe_2O_3 NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (3.III)
113	قيم القدرة الكلية ل α - Fe_2O_3 NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i> و <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (4.III)
114	قيم مناطق التثبيط ل α - Fe_2O_3 NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Helianthemum Lippi L pers</i>	الجدول (5.III)
115	قيم مناطق التثبيط ل α - Fe_2O_3 NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	الجدول (6.III)

قائمة الرموز	
بالعربية	الرمز
حامض الغاليك المكافئ	GAE
حامض الأسكوربيك المكافئ	AAE
المركبات الفينولية الكلية	TPC
المركبات الفلافونيدية الكلية	TFC
النانومتر	nm
القدرة الإرجاعية للحديد	FRAP
2.2 - ثنائي فينيل -1- بيكر يلهيدرزيل	DPPH
القدرة الإجمالية المضادة للأكسدة	TAC
2، 4، 6- ثلاثي (2- بيريديل) -s- تريازين	TPTZ
الأنواع الأكسجينية النشطة	ROS
تركيز المستخلص الذي يثبط نصف كمية الجذر DPPH المتشكلة	IC ₅₀
ثنائي ميثيل سلفوكسيد	DMSO
كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء	HPLC
الجسيمات النانوية	NPs
الجسيمات النانوية المغناطيسية	MNPS
الحديد	Fe
جسيمات الهيماتيت النانوية	α -Fe ₂ O ₃
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	UV-Visible
حيود الأشعة السينية	DRX
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FTIR
المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
قاعدة بيانات حيود الأشعة السينية	JCPDS
أزرق الميثيلين	MB
أحمر الميثيل	CR
الثقوب	h ⁺
إلكترونات المثارة	e ⁻
فجوة النطاق	E _g
فجوة النطاق الضوئية	E _g ^{opt}
النسبة المئوية لكفاءة التحلل التحفيزي الضوئي	D%

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

تُعد الجزائر من أكبر دول حوض البحر الأبيض المتوسط وإفريقيا والمنطقة العربية، حيث تمتد على مساحة إجمالية تقدر بحوالي 2.4 مليون كيلومتر مربع وتمتد بشرط ساحلي يمتد لحوالي 1200 كيلومتر. هذه المساحة الكبيرة والتضاريس المتنوعة التي تضمها الجزائر، من سواحل وجبال وصحاري، إلى جانب الظروف المناخية المتفاوتة بين المناطق، ساهمت بشكل كبير في تنوع غطائها النباتي.

أثبتت العديد من الدراسات أن الجزائر تضم ما لا يقل عن 4000 نوع من النباتات، تنتمي إلى 917 جنسًا و131 عائلة نباتية^[1]. هذا التنوع الكبير في النباتات يساهم في جعل الجزائر موطنًا للعديد من الأنواع النباتية الفريدة التي لا توجد في أماكن أخرى من العالم، مما يزيد من أهميتها في مجال الحفاظ على التنوع البيولوجي وإستخدام النباتات الطبية والتقليدية^[2].

تمثل النباتات الطبية جزءًا أساسيًا من تاريخ الطب، حيث إستخدمها الإنسان منذ آلاف السنين كوسيلة للعلاج في الطب التقليدي عبر مختلف الثقافات. هذا التراث المعرفي الذي تم تناقله عبر الأجيال، أتاح للبشرية فهمًا عميقًا لتأثيرات الأعشاب وفوائدها الطبية^[3]. وفي الآونة الأخيرة شهدت هذه المعرفة تقدماً ملحوظاً في إستخدامها في أنظمة الرعاية الصحية الأولية، خاصة في مناطق مثل آسيا وإفريقيا، حيث لا يزال الكثير من السكان يعتمدون على النباتات الطبية كوسيلة رئيسية للعلاج.

ويشير الواقع الحالي إلى أن أكثر من ثلثي سكان العالم يستخدمون النباتات الطبية كعلاج بديل أو مكمل، هذه الزيادة في الإعتماد على الأدوية الطبيعية يمكن تفسيرها بتوافق هذه العلاجات مع الإحتياجات الصحية للأفراد، فضلاً عن كونها تحمل تأثيرات جانبية أقل بكثير مقارنةً بالأدوية الكيميائية، بالإضافة إلى أن هذه العلاجات غالباً ما تتوافق بشكل جيد مع صحة الإنسان، مما يقلل من المخاطر المرتبطة بالإستخدام طويل الأمد للأدوية الكيميائية^[4].

وهذا ما يجعل عملية الإستخلاص خطوة أساسية في دراسة الجزيئات النشطة بيولوجيًا من المصادر النباتية، وذلك وفقاً لتقنيات وأساليب تقليدية وحديثة، تهدف إلى إستخلاص المركبات الكيميائية النباتية ذات الفعالية البيولوجية من الأنسجة النباتية، والتي تستند كل منها إلى مبادئ علمية مختلفة لتحقيق أعلى كفاءة في الإستخلاص والحفاظ على خصائص المركبات المستخلصة^[5].

بالإضافة إلى ذلك، فإن التقنيات المتقدمة مثل كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) وقياس الطيف الكتلي (LC/MS) قد أحدثت ثورة في تحليل المواد الكيميائية النباتية، مما ساهم في تحسين الدقة والموثوقية في التقييم النوعي والكمي لهذه المركبات^[6]. بفضل هذه الأدوات الحديثة، أصبح من الممكن تحديد مجموعة واسعة من المركبات النشطة بيولوجيًا، مما فتح المجال لإكتشاف الأدوية الطبيعية بإستخدام طرق أكثر حداثة، مثل الفحص عالي الإنتاجية^[7]، وطرق العقاقير العكسية^[6]^[8].

علاوة على ذلك، ساعدت هذه التطورات في فهم الخصائص البيولوجية للعديد من النباتات، مما يعزز من إمكانية إستخدامها في الطب التقليدي والعلاج الطبيعي، وإكتشاف أدوية جديدة تستهدف الأمراض بطريقة أكثر فاعلية.

يعد ما سبق نقطة محورية وجوهرية تبرز أهمية تطوير تقنيات حديثة في مجال الطب الحيوي ، حيث يعكس الطلب المتزايد على هذه النباتات تحديات بيئية حقيقية التي قد تؤدي إلى تهديد بعض الأنواع النباتية بالإنقراض^[9]. لهذا، فإن العلماء يسعون إلى تحقيق توازن بين تلبية إحتياجات الطب الحيوي وحماية التنوع البيولوجي، مما يتطلب إستراتيجيات مبتكرة لحماية النباتات النادرة من الاستنفاد^[10].

في هذا السياق، تبرز أهمية إستكشاف أساليب جديدة مثل التكنولوجيا الحيوية، التي تشمل تقنيات مثل إزالة التلوث البيئي، المعالجة البيولوجية ، تعديل الجينات وزراعة الأنسجة، ولكنها تواجه بعض التحديات التي تعيق تطبيقها على نطاق واسع. ومن هنا جاء دور تكنولوجيا النانو كحل مبتكر لمواجهة هذه التحديات. إذ يعد دمج التكنولوجيا الحيوية مع تكنولوجيا النانو خطوة هامة، حيث توفر هذه التركيبة القدرة على تحسين العديد من العمليات الحيوية، بما في ذلك توصيل الجينات بشكل أكثر فعالية، تحسين العلاج الدوائي الدقيق، ورفع كفاءة التشخيص الطبي^[11].

وعلى ضوء ما سبق وإيماناً منا بأهمية تمييز الغطاء النباتي في منطقتنا، إرتأينا أن نجري هذا البحث على نباتات من عائلتين مختلفتين من ولاية وادي سوف والمتمثلة في نبات *Helianthemum Lippi (L) pers* من العائلة الصليبية ونبات *Cutandia dichotoma (Forsk.)* من العائلة النجيلية ، ولندرة وجود دراسات سابقة متعلقة بتقييم نشاطهما البيولوجي، فقد تم تحديد هدف لهذه الدراسة، المتمثل في إستخلاص المركبات الفينولية للنباتين وتقدير فاعليتهما البيولوجية ، بالإضافة إلى توظيفهما في مجال البيوتكنولوجيا من خلال التصنيع الحيوي للمركبات النانوية ودراسة فاعليتهما البيولوجية و التحفيزية.

وقد قسمت هذه الأطروحة إلى ثلاث فصول :

الفصل الأول : تمحور حول الدراسة النظرية للنباتين : التصنيف، التوزيع، والدراسات السابقة .

الفصل الثاني : تضمن دراسة للمركبات الفينولية وفعاليتها البيولوجية (مضادات أكسدة ،الفاعلية المضاد للبكتيريا ، الفاعلية المضادة للسكري ، والفاعلية المضادة للإلتهابات).

الفصل الثالث : تضمن دراسة التطبيقات البيوتكنولوجية وذلك من خلال التصنيع الحيوي لجسيمات أكسيد الحديد النانوية وتوصيفها مع التطرق إلى تطبيقاتها البيولوجية والتحفيزية .

حيث تضمن كل من الفصل الثاني والثالث جزء نظري وعملي مع تفسير لأهم النتائج المتوصل إليها.

قائمة المراجع :

- [1]. Belhouala K, and Benarba B, “Medicinal plants used by traditional healers in Algeria: A multiregional ethnobotanical study,” *Frontiers in Pharmacology*, vol. 12, pp. 760492, 2021.
- [2]. Trabut L, “Flore du Nord de l’Afrique, répertoire des noms indigènes des plantes spontanées, cultivées et utilisées dans le Nord de l’Afrique,” *No Title*, vol. 1, 1935.
- [3]. Khan H, “Medicinal plants in light of history: recognized therapeutic modality,” *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, vol. 19, no. 3, pp. 216-219, 2014.
- [4]. Barreto GE, and Sahebkar A, “Pharmacological Properties of Plant-Derived Natural Products and Implications for Human Health,” *Springer Nature*, vol. 1308, 2021.
- [5]. Azwanida N, “A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation,” *Med Aromat Plants*, vol. 4, no. 196, pp. 2167-0412, 2015.
- [6]. Jamshidi-Kia F, Lorigooini Z, and Amini-Khoei H, “Medicinal plants: Past history and future perspective,” *Journal of Herbmed Pharmacology*, vol. 7, no. 1, pp. 1-7, 2017.
- [7]. Takenaka T, “Classical vs reverse pharmacology in drug discovery,” *BJU International*, vol. 88, pp. 7-10, 2001.
- [8]. Harvey AL, and Cree IA, “High-throughput screening of natural products for cancer therapy,” *Planta Medica*, vol. 76, no. 11, pp. 1080-1086, 2010.
- [9]. Asigbaase M, Mensah JK, Opoku-Agyemang S, and Owusu F, “Conservation and economic benefits of medicinal plants: Insights from forest-fringe communities of Southwestern Ghana,” *Trees, Forests and People*, vol. 14, pp. 100462, 2023.
- [10]. Olomola D, Adeyemi A, and Okafor C, “The application of biotechnology in biodiversity conservation,” *International Journal of Advanced Academic Research. Sciences, Technology and Engineering*, vol. 5, 2019.
- [11]. Shahcheraghi N, Farhadi P, and Mohammadi R, “Nano-biotechnology, an applicable approach for sustainable future,” *3 Biotech*, vol. 12, no. 3, pp. 65, 2022.

الفصل الأول

الدراسة النظرية للنباتات

الملروسة

❖ مقدمة :

منذ العصور القديمة استُخدم الطب التقليدي (النباتات الطبية) على نطاق واسع في علاج الأمراض و الإضطرابات المختلفة، والتي لا تزال تخطى بشعبية كبيرة حتى اليوم وذلك لإحتوائها على العديد من نواتج الأيض الأولية والثانوية كمتعددات الفينول، الفلافونيدات من جهة ومن جهة أخرى نظراً لتكلفتها المنخفضة وفعاليتها الدوائية، وقيمتها الطبية العالية. ومع ذلك، فإن ممارسات الطب الشعبي قد تختلف بصورة كبيرة نتيجة لعدة عوامل بيئية وتقنية ، والتي تؤثر بشكل مباشر على المنتجات الكيميائية الطبيعية للنباتات الطبية. ومن أبرزها : نوع التربة، تغير الفصول، الملوحة ، الضوء ، الإرتفاع ، الرطوبة ، طرق التحفيف ، ظروف التخزين ، وأساليب الإستخلاص. وبناءً عليه، فإن دراسة التغيرات الموسمية والتقنيات المعتدة في استخلاص المنتجات الطبيعية النباتية خطوة أساسية لتبين جودتها ومعرفة تركيز المركبات النشطة بيولوجيًا [1].

I. تعريف النباتات الطبية :

يُعرف النبات الطبي بأن كل شيء من أصل نباتي يحتوي على منتجات طبيعية ذات فاعلية علاجية في جزء منه أو في كل أجزائه ، له تأثيراً فسيولوجياً على جسم الإنسان أو الحيوان و يتميز بالقدرة العلاجية لأمراض معينة أو تقليل الإصابة بها ، أي أنه يؤثر في أداء الأعضاء في جسم الإنسان أو الحيوان سؤاء بتأثيرٍ خارجي أو داخلي وعمليات مختلفة كالتنشيط ، التثبيط ، القتل ، أو الطرد (التخلص من السموم) ، ومن أنواعه : النباتات البرية النامية تلقائياً ، والنباتات المستأنسة التي نشأت من خلال أفعال بشرية بعمليات زراعة وتحسين مستمرة. ويمكن إستخدامه على شكلين : الشكل الخام أو النقي [2].

1.1.1. الدراسة النظرية لنبات *Helianthemum Lippi L***1.1.1.1. العائلة السستية *Cistaceae*:**

هي عائلة من نباتات ثنائية الفلقة ،تضم 200 نوعاً وتتضمن في 8 أجناس (*Cidtus, Lechea, Fumana, Halimium, Helianthemum, Tuberaria, Crocanthum, Hudsonia*) ، بما في ذلك نوعان رئيسيان *Helianthemum* (110 نوعاً) و *Citus* (20 نوعاً) [3]، تنحدر هذه العائلة من حوض البحر الأبيض المتوسط ،غرب آسيا ،شمال إفريقيا وبشكل ثانوي الأمريكتين [4]، تنمو معظمها في المناطق المشمسة جيدة التهوية وفي التربة الرملية ،تظهر على شكل شجيرات ونباتات عشبية مغطاة بالشعرات ،ذو أوراق بسيطة متقابلة ،أزهار منتظمة ومنعزلة ،ثمرة ذات ثلاثة أو خمسة صمامات [5]، تتواجد عادة في المناطق المعتدلة أو الدافئة وخاصة منطقة البحر الأبيض المتوسط ،وفي الجزائر تتوزع في كل مكان على التل والساحل في الغابات والأدغال ،سفوح التلال الجافة ،التربة الصخرية والحجر الجيري [6].

2.1.1.1. جنس *Helianthemum* :

يشمل هذا الجنس 14 نوعاً، تتوزع معظمها في منطقة البحر الأبيض المتوسط، وبشكل خاص في الصحاري الشمالية، الجنوبية والغربية ،ذو أوراق متقابلة تتصل بقواعد عريضة تتميز بخصائص معينة [7].

3.1.1.1. الوصف المورفولوجي لنبات السمهري:

نبات *H.Lippi L* شجيرات معمرة ،متخشبة ،كثيرة التفرع ،صلبة، يصل طولها عموماً إلى 30-60 سم ،تنمو ككتلة مترابطة بإحكام في المناطق الرملية الخفيفة ،تعلو بحوالي 1متر ،سيقان بيضاء ،تحتوي على العديد من الشعيرات النجمية ،أوراق

صغيرة، إذ تكون العلوية متناوبة في حين السفلية متقابلة، ذو شفرات رمحية خطية الشكل (5-6 × 15-20 مم) [8]، ذات حواف ملتفة على الوجه السفلي، القمم كثيفة وجبلية، أزهار صغيرة، صفراء تحتوي على العديد من البذور، تتجمع في نورة قمعية متفرعة، ذات أوراق رقيقة، وفاكهة على شكل كبسولة تحتوي على العديد من البذور، و عملية الإزهار والإثمار تكون في أواخر الربيع عامة، وفي منطقة البحر الأبيض المتوسط تكون من شهر أبريل إلى شهر ماي [9].



الشكل (1.I): تمثل نبتة، أزهار، أوراق نبات *Helianthemum lippii (l.)* [10].

الإسم العلمي: *Helianthemum lippii (l.) Pers* [11]

الأسماء الشائعة: السمهري، الرقيق، الرقوق، أم سويقة، زهرة الشمس.

الإسم المتداول:

لدى *H.Lippi L* العديد من الأسماء الشائعة إذ تختلف هذه الأسماء باختلاف المناطق والأماكن والقارات، ففي الجزائر وخاصة في (منطقة وادي سوف: جنوب شرق الجزائر) يسمى بالسمهري [12]، ويسمى بالرقيق (في منطقة ورقلة: جنوب الجزائر) [13]، الرقوق في الكويت، أم سويقة (الجزيرة العربية) [14]، وزهرة الشمس (شمال شرق الأردن) [15].

4.1.I. التصنيف العلمي: تمثل الوضعية التصنيفية لنبات السمهري في الجدول (1.I)

الجدول (1.I): التصنيف العلمي لنبات السمهري. [16]

المملكة	plantae	Régne
الفرع	Magnoliophyta	Embranchement

Sous embranchement	Tracheobionta	تحت الفرع
Classe	Magnoliopsida	الصف
Ordre	Malvales	الرتبة
Famille	Cistaceae	العائلة
Genre	<i>Helianthemum</i>	الجنس
Espèce	<i>Helianthemum lippi (l.) Pers</i>	النوع

5.1.I. التوزيع الجغرافي :

يتوزع *H. Lippi L* في العديد من دول العالم، وخاصة المنطقة العربية الصحراوية (المغرب العربي، دول الخليج، الشام، إيران) بالإضافة إلى إنتشاره في شمال إفريقيا. يوجد عموماً في الأراضي الرملية (العرق) والبيئة الصحراوية [17]، [18]، وفي التقارير الحديثة تم الكشف عن توزيع *H. Lippi L* في كل من العراق، قطر، ليبيا، الجزائر، تونس، مصر، اليونان، إيران، مالطا، الأردن، باكستان، سوريا، الكويت، لبنان، بلغاريا، وصقلية. ويوضح الشكل (2.I) الإنتشار الجغرافي للنوع النباتي *H.Lippi L* في العالم [19].



الشكل (2.I) : يوضح الإنتشار الجغرافي لـ *H.Lippi L* في العالم.

6.1.I. الخصائص البيولوجية :

يُعد نبات *H.Lippi L* من النباتات الطبية التي تمتلك طيفاً واسعاً من الخصائص العلاجية، إذ يُستخدم في الطب الشعبي كمضادٍ للالتهابات، وفي علاج حروق المعدة والتهابات الشعب الهوائية. كما يتميز بفعالته المضادة للطفيليات، بما في ذلك الجيارديا [20]، ويمتلك كذلك خواصّ مضادة للبكتيريا ومضادة للجراثيم. بالإضافة إلى ذلك، يُستخدم كمسكنٍ للألام، وفي علاج أمراض الدورة الدموية [9] وله تأثير خافض للحرارة، كما يساعد في علاج اضطرابات الجهاز الهضمي مثل الإسهال المعدي، ويُعد مضاداً

فعالاً للعدوى^[221]، وقد أظهرت بعض الدراسات أيضاً امتلاكه نشاطاً مضاداً للسرطان ضد خلايا Hela (سرطان عنق الرحم البشري) و HT29 (سرطان القولون والمستقيم البشري)^[23].

I.1.7. الدراسة البيولوجية الجغرافية :

في سنة 2007 كشف كل من Calzada ومعاونوه مركبات الفلافونويد في مستخلص أسيتات الإيثيل لـ *H.Lippi L* بالإضافة إلى متعدد الفينول ، العفص ، الفينولات البسيطة ، جليكوسيدات ، والعتور على السكريات المختزلة الحرة في المستخلص الميثانولي وفي حين غياب كل من : الأنثراكينونات حرة (anthraquinones) ، السترويدات ، التربينات ، والقلويدات . بالإضافة إلى ذلك تم تقدير تركيز المنتجات الفعالة (المركبات الفينولية ، حمض الفانيليك ، أحماض الكافيين... الخ) والتي كانت بنسب معتبرة. تُكسب هذه المواد النشطة بيولوجياً النبات خصائص علاجية مميزة وفعالة، مما يجعله ذا قيمة في التطبيقات الصيدلانية والطب التقليدي^[22].

وفي سنة 2022 قام كل من Alshammari Shifaa ومعاونوه بإجراء تحليل GC-MS لتحديد المركبات الكيميائية الأكثر وفرة في المستخلص الميثانولي لنبته *H.Lippi L* والتي بدورها تعمل كصيغة علاج جزيئي حيوي في الدراسات الدوائية العلاجية المستقبلية ومن أهمها : *Spermatheridine*، *Phenethyl alcohol*، *Oxirane*^[24].

وفي دراسة قام بها كل من Fabiana Plescia ومعاونوه (2022) في التأثير الفعال لمستخلص الخام لنبته *H.Lippi L* في كبح الخلايا السرطانية^[25].

وفي دراسة أخرى لـ Alsabri Sami ومعاونوه (2013) وذلك في معرفة مدى تأثير المستخلص الميثانولي كمضاد للفرحة المعدية ، ومضاد للإلتهابات^[8].

وقامت Ibtissam Laib ومعاونوها (2022) بدراسة تهدف إلى تقييم فعالية المستخلص المائي لـ *H.Lippi L* كمصدر طبيعي محتمل لمضادات الأكسدة^[26].

وفي دراسة أخرى لـ Ibtissam Laib ومعاونوها (2023) والتي قامت فيها بتكوين جسيمات الفضة النانوية AgNPS عن طريق مستخلص نبات *H.Lippi L* وتقدير فعاليتها البيولوجية كمضاد للأكسدة ومضاد للبكتيريا^[27].

I.2. الدراسة النظرية لنبات *Cutandia dichotoma* :

I.1.2.1. العائلة النجيلية *Poaceae* :

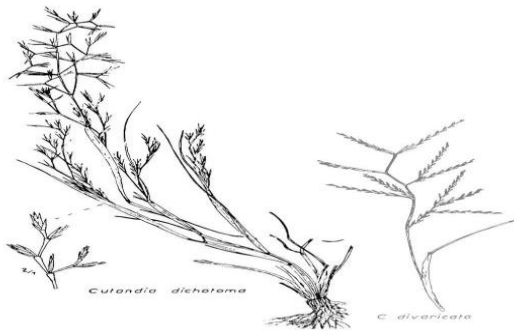
هي عائلة من نباتات أحادية الفلقة ، حولية ، عشبية ، و معمرة تضم 789 جنساً ، و 11783 نوعاً موزعة على 12 فصيلة فرعية و 54 قبيلة^[28] ، من أبرز أجناسها *Zea, Oryza, Triticum, Hordeum, Saccharum, Bambusa* ، تتوزع في إفريقيا، أستراليا، شمال جبال الهمالايا ، جنوب وشرق آسيا ، أمريكا الشمالية ، أمريكا الجنوبية المعتدلة ، أمريكا الإستوائية ، تنمو معظمها في موائل متنوعة ، من الغابات المطيرة الإستوائية إلى الأراضي العشبية المعتدلة ، مع تواجد بعض الأنواع في المناطق الباردة . تمتاز بأوراق بسيطة ، متبادلة على الساق ، طويلة وضيقة مع تعرق متوازي ، سيقان مستديرة ومجوفة أو صلبة لها عقد وأجزاء داخلية ، جذورها ذات أنظمة ليفية تحتوي أحيانا على جذور وركائز وأزهار عادة ما تكون صغيرة ومرتبنة في السنيبلات تتجمع في هياكل أكبر تسمى عنقيد أو أشواك^[30] . تعتبر العائلة النجيلية من العوائل ذات أهمية بالغة في الزراعة إذ توفر الأغذية الأساسية لجزء كبير من سكان العالم بالإضافة إلى أهميتها البيئية في العديد من الموائل حول العالم .

2.2.I. الجنس *Cutandia* :

يشمل هذا الجنس حوالي 10 إلى 15 نوعا من بينها : *Cutandia dichotoma*, *Cutandia maritima* *Cutandia memphitica* ، تتوزع معظمها في منطقة البحر الأبيض المتوسط ، ولكن يمكن أن تتواجد أيضا في مناخات مماثلة في جميع أنحاء العالم ، يتميز بأوراق خطية ، ضيقة ، ذات ملمس خشن ، مما يساعدها على تقليل فقدان الماء في البيئات القاحلة ، أزهارها مرتبة في سنيبلات مفردة أو مجمعة في عناقيد عرقية أو عنقودية ، بذورها صغيرة ساهلة النثر ، تنمو عادة في التربة الجافة والرملية وغالبا ما توجد في المناطق الساحلية والصحاري [31].

3.2.I. الوصف المورفولوجي لنبات اللمص :

يُعد نبات اللمص من النباتات السنوية الرعوية ، صغيرة الحجم ، تتكيف بشكل خاص في الأماكن الصحراوية ذات نسب جفاف عالية ، والأراضي القاحلة ، يبلغ إرتفاعه من 10 الى 50 سم ، ذو سيقان منتصبه متفرعة ، مما يمنحها مظهرا كثيفا ، الأوراق خطية ، ضيقة ، ذو غمد متسع ، ذات غلاف ورقي متطور ، ذو أزهار ثلاثية الأبعاد هشة ، متفرعة بزواوية قائمة ، السنيبلات تتميز بوجود محور قصير جدا يحمل من 3 الى 5 زهرات [32]، [33].



الشكل (3.I) : تمثل نبتة ، أوراق ، سيقان نبات *C. dichotoma* [34].

الإسم العلمي: *Cutandia dichotoma* [33]

الأسماء الشائعة : اللمص , صخبر , نجيل , ثيل , خافور [32].

4.2.I. التوزيع الجغرافي :

يتواجد نبات اللمص بشكل رئيسي في مناطق البحر الأبيض المتوسط ، بما في ذلك جنوب أوروبا وشمال إفريقيا ، وأجزاء من الشرق الأوسط . كما تتواجد في بعض المناطق الساحلية والصحراوية ، ويوجد عموما في الرمال البحرية والكتبان الداخلية والحصى

الرملي والتربة الجبسية و التربة الرملية والجافة ، إذ يتكيف بشكل جيد مع الظروف البيئية القاسية مثل : إنخفاض هطول الأمطار والتربة الفقيرة بالمغذيات. والشكل (4.I) يوضح الإنتشار الجغرافي للنوع النباتي *C. dichotoma* في العالم^[35].



الشكل(4.I) : يوضح الإنتشار الجغرافي لنبات *C. dichotoma* في العالم.

5.2.I. التصنيف العلمي : تمثل الوضعية التصنيفية لنبات اللمص في الجدول (2.I)

الجدول (2.I) : التصنيف العلمي لنبات اللمص^[36].

Régne	plantae	المملكة
Embranchement	Equisetopsida	الفرع
Sous embranchement	Magnollidae	تحت الفرع
Classe	Liliopsida	الصنف
Ordre	Poales	الرتبة
Famille	Poaceae (Gramineae)	العائلة
Genre	<i>Cutandia</i>	الجنس
Espèce	<i>Cutandia dichotoma</i>	النوع

6.2.I. الخصائص البيولوجية :

قد تمتلك النباتات الرعوية من المناطق الرملية القاحلة منتجات أيض ثانوية فريدة تساعدها في البقاء على قيد الحياة في ظل الظروف القاسية ، كما تُمكن المركبات النشطة المستخلصة من النباتات من علاج الأمراض أو الوقاية منها، وفي الحفاظ على

الصحة ضمن مختلف الأنظمة البيولوجية والطبية، وذلك بناءً على دراسة خصائصها وتقييم فعاليتها وسلامتها. ومن أهم الفعاليات العلاجية مايلي [37]، [38]، [39]:

الفاعلية المضادة للأكسدة: يحتوي النبات على مجموعة من المركبات الكيميائية الطبيعية التي تعمل على كبح الجذور الحرة في الجسم و حماية الخلايا من التلف والإجهاد التأكسدي المسبب للعديد من الأمراض المزمنة كالسرطان و القلب نذكر منها : الفلافونيدات ، الفينولات ، حمض الأسكوربيك ، والأحماض الفينولية .

الفاعلية المضاد للبكتيريا: تملك النباتات مركبات طبيعية معروفة بإسم المركبات المضادة للبكتيريا لها القدرة على تعطيل نمو البكتيريا أو قتلها مباشرة نذكر منها : القلويدات ، التربينات ، الكومارينات ، والصابونيات .

الفاعلية المضادة للإلتهابات: تساهم المركبات النشطة الموجودة في النباتات على تثبيط عوامل النمو الإلتهابية (كالإنزيمات والجزئيات الإلتهابية) ، ومسارات إشارات الخلايا الإلتهابية ونذكر منها : الأحماض الدهنية الأساسية ، الستيرويدات النباتية ، والكاروتينويدات.

I.7.2. الدراسة البيولوجرافية :

نظراً لعدم توفر مراجع سابقة حول نبات *Cutandia dichotoma* فقد تم تناول دراسات مقارنة لنبات من نفس العائلة أو من نفس الجنس :

في سنة 2024 قام كل من Ammar Faraj ومعاونوه بدراسة تأثير بعض العوامل البيئية المتمثلة في (درجة الحرارة ، الضوء ، الرقم الهيدروجيني ، والملح) على إنبات بذور نبات من نفس الجنس *C.memphitica* مع تغير في مستوى الرقم الهيدروجيني للتربة والتي كشفت مجموعة من النتائج التي تبرز شروط الإنبات الأمثل لبذور هذا النبات [40].

وفي سنة 2014 قام كل من Al-Khafaji ومعاونوه بعزل وتشخيص ثمان مركبات فينولية باستخدام تقنية *HPLC* لنبات *C.dichotoma* وقد أبرزت النتائج وجود تباينات واضحة في تركيز المركبات الفينولية المحتواة في هذا النبات [41].

وفي دراسة أخرى لـ Maciej Balcerek ومعاونوه (2009) لنبات من نفس العائلة *Miscanthus sinensis* والتي تهدف إلى تقدير الكمي للمركبات الفينولية ودراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص المائي. وقد بينت النتائج أن هذا النبات مصدر للمواد الفينولية بتركيز 1.1795 ± 0.1608 mg EAG/g ولها قدرة مثبتة للجذر الحر DPPH* بقيمة 27 ± 1.98 ug/ml [42].

قائمة المراجع :

- [1]. Ramasar R, Naidoo Y, Dewir YH, and El-Banna AN, “Seasonal change in phytochemical composition and biological activities of *Carissa macrocarpa* (Eckl.) A. DC. leaf extract,” *Horticulturae*, vol. 8, no. 9, pp. 780, 2022.
- [2]. Srivastava AK, “Significance of medicinal plants in human life,” In: *Synthesis of medicinal agents from plants*, Elsevier, pp. 1–24, 2018.
- [3]. Laraoui H, “Métabolites secondaires de *Fumana montana* et *Fumana thymifolia* (Cistaceae),” [Doctoral dissertation], UB1, 2016.
- [4]. THANos CA, Georghiou K, Kadis C, and Pantazi C, “Cistaceae: a plant family with hard seeds,” *Israel Journal of Botany*, vol. 41, no. 4-6, pp. 251–263, 1992.
- [5]. Arrington JM, and Kubitzki K, “Cistaceae,” In: *Flowering Plants·Dicotyledons: Malvales, Capparales and Non-betalain Caryophyllales*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 62–70, 2003.
- [6]. Beniston WS, *Fleurs d’Algérie*, Édition entreprise nationale de livre, 1984.
- [7]. Fouzia B, “Étude phytochimique de la plante *Helianthemum kahiricum*,” [Doctoral dissertation], Batna, Université El Hadj Lakhdar, Faculté des Sciences.
- [8]. Alsabri SG, Rmeli NB, Zetrini AA, Mohamed SB, Meshri MI, and Aburas KM, “Phytochemical, anti-oxidant, anti-microbial, anti-inflammatory and anti-ulcer properties of *Helianthemum lippii*,” *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, vol. 2, no. 2, 2013.
- [9]. Mahmoud SY, and Alshammari SO, “Bioactive compounds of methanolic extract of *Helianthemum lippii* grows in Hafr Al-Batin region, northeastern Saudi Arabia,” *Acta fytotechnica et zootechnica*, vol. 25, no. 1, 2022.
- [10]. https://www.floraofqatar.com/helianthemum_lippii.htm, 2022.
- [11]. Ermeli NB, Alsabri SG, Bensaber SM, Mohamed SB, Zetrini AA, and Aburas KM, “Screening of analgesic and anti-inflammatory activities for two Libyan medicinal plants: *Helianthemum lippii* and *Launaea residifolia*,” *J Chem Pharm Res*, vol. 4, no. 4, pp. 4201–4205, 2012.
- [12]. Halis Y, *Plant Encyclopedia in area Oued Souf: desert plants common in the Big East race*, El Oued: El Walid, 2007.
- [13]. Atef C, Anouar F, El-Hadda A, and Azzedine C, “Phytochemicals study, antioxidant and antimicrobial activities of *Helianthemum lippii*

- (L.) Pers. in different stages of growth (somatic, flowering and fruiting),” *World J Pharm Pharm Sci*, vol. 4, pp. 338–349, 2015.
- [14]. Mandaville JP, *Flora of eastern Saudi Arabia*, Routledge, 2013.
- [15]. Zaitoun ST, and Vorwohl G, “Major pollen plant species in relation to honeybees’ activity in the Jordanian desert area,” 2003.
- [16]. Dupont F, and Guignard JL, *Botanique: systématique moléculaire*, Elsevier Masson, 2007.
- [17]. Amina H, Lamia H, Mohsen H, Foued H, Gtari M, and Mohamed N, “In vitro micropropagation of *Helianthemum lippii* L. var *sessiliflorum* (Cistaceae): A valuable pastoral plant,” *Middle East J Sci Res*, vol. 11, no. 5, pp. 652–655, 2012.
- [18]. Quezel P, and Santa S, *Nouvelle flore de l’Algérie et des régions désertiques méridionales*, Eds. du Centre Nat. de la Recherche Scientifique, 1963.
- [19]. Fenu G, Bernardo L, Calvo R, Cortis P, De Agostini A, and Gangale C, “Global and regional IUCN Red List assessments: 8,” *Italian Botanist*, vol. 8, pp. 17–33, 2019.
- [20]. Badria FA, Hetta MH, Sarhan RM, and El-Din ME, “Lethal effects of *Helianthemum lippii* (L.) on *Acanthamoeba castellanii* cysts in vitro,” *Korean J Parasitol*, vol. 52, no. 3, pp. 243–250, 2014.
- [21]. Barkat A, Ziane M, and Saidi R, “Assessment of spatial distribution and temporal variations of the phreatic groundwater level using geostatistical modelling: the case of oued souf valley—southern East of Algeria,” *Water*, vol. 14, no. 9, pp. 1415, 2022.
- [22]. Calzada F, and Alanís AD, “Additional antiprotozoal flavonol glycosides of the aerial parts of *Helianthemum glomeratum*,” *Phytother Res*, vol. 21, no. 1, pp. 78–80, 2007.
- [23]. Djebbari R, Chemam Y, Boubekri N, Lakroun Z, Kebieche M, and Amrani A, “Chemoprotective potential of *Helianthemum confertum* against the loss of molecular and functional integrity of the liver cell in doxorubicin-treated rats,” *IJPPR*, vol. 9, no. 7, pp. 903–910, 2017.
- [24]. Mahmoud SY, and Alshammari SO, “Bioactive compounds of methanolic extract of *Helianthemum lippii* grows in Hafr Al-Batin region, northeastern Saudi Arabia,” *Acta fytotechnica et zootechnica*, 2022.
- [25]. Plescia F, Venturella F, D’Anneo A, Catania V, Gargano ML, and Polito G, “Phytochemical-rich extracts of *Helianthemum lippii* possess antimicrobial,

- anticancer, and anti-biofilm activities,” *Plant Biosyst*, vol. 156, no. 6, pp. 1314–1324, 2022.
- [26]. Laib I, and Djahra AB, “Phytochemical investigation of *Helianthemum lippii* L. aerial Dum. Cours part and evaluation for its antioxidant activities,” *Int J Secondary Metabolite*, vol. 9, no. 2, pp. 229–237, 2022.
- [27]. Laib I, Ali BD, and Boudebia O, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Helianthemum lippii* extracts (HI-NPs): Characterization, antioxidant and antibacterial activities, and study of interaction with DNA,” *J Organomet Chem*, 2023.
- [28]. Farouk OY, Fahim JR, Attia EZ, and Kamel MS, “Phytochemical and biological profiles of the genus *Phragmites* (Family Poaceae): A review,” *S Afr J Bot*, vol. 163, pp. 659–672, 2023.
- [29]. Devos KM, “Grass genome organization and evolution,” *Curr Opin Plant Biol*, vol. 13, no. 2, pp. 139–145, 2010.
- [30]. Jacques-Félix H, *Les Graminées d’Afrique tropicale: Généralités, classification, description des genres*, I. Institut de Recherches Agronomiques Tropicales et des Cultures Vivrières, 1962.
- [31]. Maire R, and Weiller M, *Flore de l’Afrique du Nord: Monocotyledonae: Gumiflorae (Gramineae, sf. Pooideae pp)*, Paul Lechevalier, 1955.
- [32]. Quézel P, Santa S, and Schotter O, *Nouvelle flore de l’Algerie et des regions desertiques meridionales*, vol. 1-2, 1962.
- [33]. Jovet P, and Ozenda P, “Flore du Sahara. Seconde édition revue et complétée, 626 p. dont 176 planches, 1 carte du Sahara,” *Revue d’Écologie (La Terre et La Vie)*, vol. 32, no. 3, pp. 478–479, 1978.
- [34]. <https://atlassahara.org/Poaceae/Cutandia%20memphitica/Cutandia%20memphitica.html?cat=Poaceae>, 2022.
- [35]. Brown G, Aspinall S, and Gardner D, “*Cutandia dichotoma* (Forssk.) Trabut, a remarkable new species of annual grass for the UAE,” *Tribulus*, vol. 16, pp. 30–31, 2006.
- [36]. Dupont F, and Guignard JL, *Botanique: systématique moléculaire*, Elsevier Masson, 2007.
- [37]. da Silva EP, de Queiroz Herminio VL, Motta DN, Soares MBP, Rodrigues LDA, and Viana JD, “The role of phenolic compounds in metabolism and their antioxidant potential,” *Res Soc Dev*, vol. 11, no. 10, e297111031750, 2022.

- [38]. Rajashekar CB, “Dual role of plant phenolic compounds as antioxidants and prooxidants,” *Am J Plant Sci*, vol. 14, no. 1, pp. 15–28, 2023.
- [39]. Rahman MM, Rahaman MS, Islam MR, Rahman F, Mithi FM, and Alqahtani T, “Role of phenolic compounds in human disease: current knowledge and future prospects,” *Molecules*, vol. 27, no. 1, pp. 233, 2021.
- [40]. Faraj AH, Colak ES, and Isik D, “The influence of temperature, light, pH and salinity on germination and growth of *Cutandia memphitica* (Spreng.) Benth,” *Adv Life Sci*, vol. 11, no. 3, pp. 565–571, 2024.
- [41]. Al-Khafaji BA, and Al-Bermani AK, “Evaluation of Phenolic Compounds in Several Species of Some Genera of the Tribe (Poeae) in Iraq and Their Taxonomic Significance,” *J Kufa Chem Sci*, 2014.
- [42]. Majtkowski W, “Antioxidant activity and total phenolic compounds in extracts of selected grasses (Poaceae).”

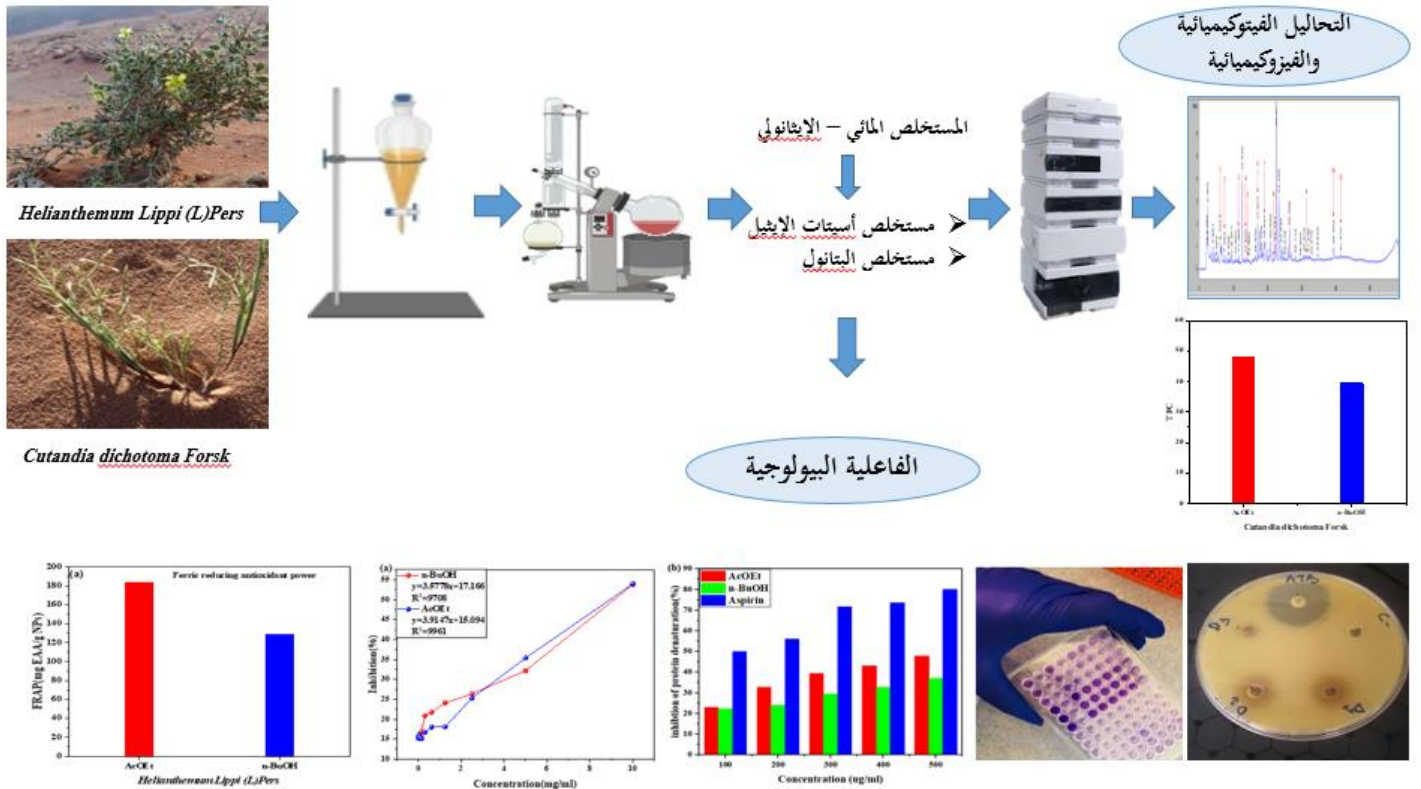
الفصل الثاني

المركبات الفينولية والفاعلية

البيولوجية

❖ مقدمة :

تُعدّ النباتات الطبية كنزًا طبيعيًا غنيًا بنواتج الأيض الثانوي والتي تمتلك خصائص بيولوجية وعلاجية فريدة، مما يجعلها مصدرًا أساسيًا لاكتشاف وتطوير الأدوية. حيث تضم هذه النباتات على مركّبات فعالة مثل القلويدات، الفلافونويدات، متعددات الفينول، و التربينات ، والتي أثبتت فعاليتها في علاج مجموعة واسعة من الأمراض، مثل السرطان، السكري، الالتهابات، واضطرابات الجهاز العصبي. ولا تقتصر أهمية هذه المركّبات على استخدامها المباشر كعقاقير، بل يمكن أيضًا استخلاصها وتنقيتها وتعديلها كيميائيًا لتطوير أدوية أكثر فعالية وأقل سميّة. كما أن البحث المستمر في النباتات الطبية يُساهم في اكتشاف مركّبات جديدة قد تُحدث نقلة نوعية في الطب الحديث، مما يؤكد على ضرورة الحفاظ على التنوع النباتي وتعزيز استكشافه كمورد حيوي لا يُقدَّر بثمن. من هذا المنطلق إرتكز هذا الفصل على دراسة التباين الطبيعي في التركيب الجزئي للكثلة الحيوية النباتية و إجراء أبحاث تهدف إلى فهم النشاط البيولوجي المميز للمنتجات الطبيعية التي تنتجها النباتات ، إضافة إلى استكشاف سبل تثمينها من خلال استخلاصها وتحليلها.



الشكل (1.II): ملخص الفصل.

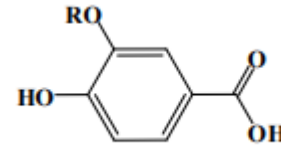
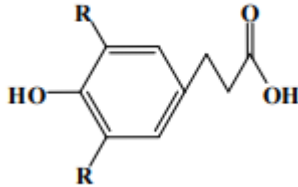
1.II. المركبات الفينولية :

المركبات الفينولية هي نواتج أيضية ثانوية شائعة في المملكة النباتية، تشكل مجموعة كيميائية واسعة تضم أكثر من 8000 جزيء، تمتاز بخصائص كيميائية متفردة وبأوزان جزيئية منخفضة نسبياً [1]. من بين أهم الجزيئات الفينولية الأساسية: الأحماض الفينولية وهي منخفضة الوزن الجزيئي، والتانينات التي تتميز بكونها مركبات عالية البلمرة. السمة الهيكلية المميزة لجميع هذه المواد هي إحتوائها على نواة بنزين واحدة مرتبطة مباشرة بمجموعة هيدروكسيل واحدة على الأقل، سواء كانت حرة أو مرتبطة مع إمكانية وجود مجموعات وظيفية أخرى مثل الإثير أو الإستر أو المجموعات السكرية [2]. تسمح البنية الأساسية للفينولات بتصنيفها إلى عدة فئات رئيسية أهمها الأحماض الفينولية، الفلافونويدات، والتانينات.

1.1. II. تصنيف المركبات الفينولية :

1.1.1.II. الأحماض الفينولية :

تشكل الأحماض الفينولية جزيئات نشطة بيولوجياً تتميز ببنية هيكلية تضم حلقة بنزين هيدروكسيلية مرتبطة مباشرة أو غير مباشرة بمجموعة كربوكسيلية (COOH). تتواجد في الغالب في شكل مرتبط : إما على شكل جليوكسيدات بسيطة، أو كمكونات هيكلية غير قابلة للذوبان في جدار الخلية مرتبطة بالزيلان (xylan) ، البكتين (pectin) ، الليغنين (lignin) ، أو على شكل أسترات مترافقة [3]. تنقسم إلى مجموعتين بناءً على هيكلها الكربوني : أحماض سيناميك و أحماض بنزويك والذان يتم إشتقاقهما من المواد الوسطية لمسار حمض الشيكيمييك من الفينيل ألانين (Phenylalanine) أو التيروسين (tyrosine) [4].



الجدول (2.II): أهم هياكل أحماض سيناميك.

المركب	R
Ac.Coumarique	H
Ac.Sinammique	OCH ₃

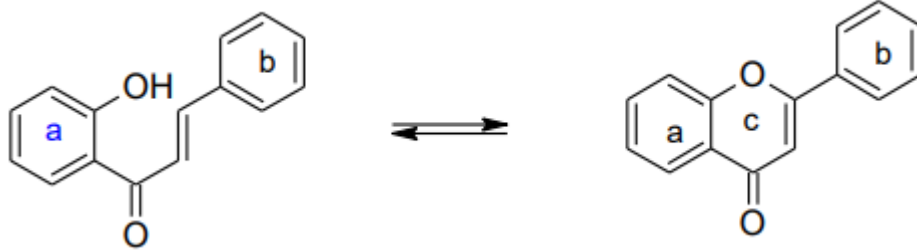
الجدول (1.II): أهم هياكل أحماض البنزويك.

المركب	R
Ac.Proto catechique	H
Ac.Vanillique	CH ₃

2.1.1.II. الفلافونويدات :

الفلافونويدات هي صبغات نباتية صفراء ذات وزن جزيئي منخفض ، تتكون من 15 ذرة كربون موزعة على الشكل C6-C3-C6 ، المكون من حلقتين عطريتين C6 (a و b) مرتبطتين بسلسلة ثلاثية الكربون (C3) المشكلة للحلقة غير المتجانسة

(C) (الشكل 2.II)^[5]. تنقسم إلى 6 مجموعات رئيسية الفلافونونات (Flavones)، الفلافونولات (Flavonols)، الفلافونونات (Flavanones)، الإيزوفلافونونات (Isoflavones)، الكالكونات (Chalcones)، الأورونات (Aurones) وتوجد هذه المركبات إما في حالتها الحرة (aglycone) أو مرتبطة بجزئيات السكر على شكل جليكوسيدات^[6].

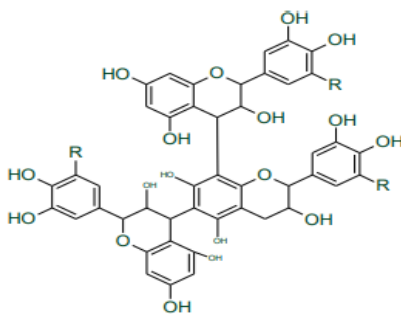


الشكل (2.II): الهيكل الأساسي للفلافونيدات.

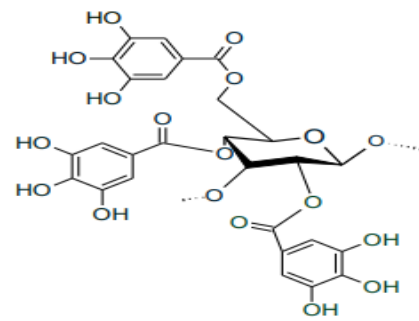
3.1.1.II. التانينات :

وهي مركبات فينولية نباتية ذات أوزان جزيئية مرتفعة ، تتراوح من 500 إلى 3000 وحدة، توجد في خلايا النسيج الضام أو الحشوي لعدد من الأنواع النباتية سواء في صورة ذائبة أو مترسبة. تتميز بقدرتها على الإرتباط بالبروتينات وتكوين معقدات غير قابلة للذوبان، مما يجعلها تستخدم في عملية دباغة الجلود^[7]. ويمكن تقسيمها حسب تركيبها الكيميائي وأصلها البيولوجي^[8] إلى :

- **التانينات المتحللة:** هي أسترات حمض الغاليك التي ترتبط بجزئيات الجلوكوز، قابلة للذوبان في الماء ولها القدرة على ترسيب القلويدات والبروتينات^[9]. وصيغتها موضحة في الشكل(3.II).
- **التانينات المكثفة:** وهي مركبات فينولية غير متجانسة. تتكون من وحدات فلافانويدية ترتبط فيما بينها غالبًا بروابط C4-C8، وقد يحدث أيضًا ارتباط عبر C4-C6 بدرجة أقل، تتميز بمحدودية الذوبان في الماء^[10]. وصيغتها موضحة في الشكل (4.II).



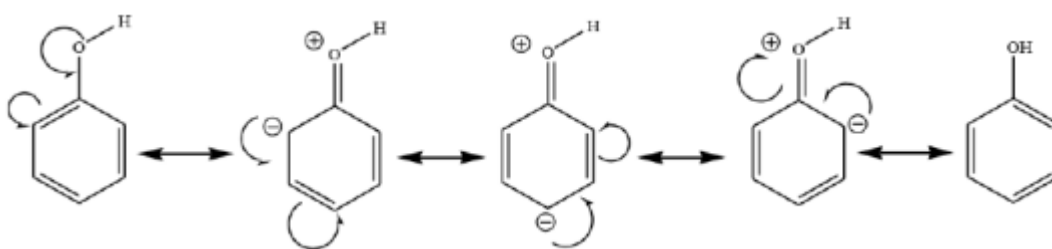
الشكل (4.II): بنية التانينات المكثفة .



الشكل (3.II): بنية التانينات المتحللة.

II. 2.1. الخصائص الكيميائية للمركبات الفينولية :

تتميز المركبات الفينولية بامتلاكها مجموعة هيدروكسيل (OH) مرتبطة مباشرة بحلقة بنزين، وهو ما يمنحها خصائص كيميائية مميزة، أبرزها نشاطها في تفاعلات الإستهبدال الإلكتروفيلي (Electrophilic Substitution). ويعود هذا النشاط إلى قدرة مجموعة الهيدروكسيل على التفاعل مع النظام العطري للحلقة من خلال تأثير ميزوميري موجب (M+)، حيث يُسهّم الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة الأكسجين في تعزيز الكثافة الإلكترونية داخل الحلقة البنزلية، خاصة في المواضع C-2 و C-4 و C-6. هذا التوزيع يجعل تلك المواضع أكثر قابلية للتفاعل مع الكواشف الإلكتروفيلية، كما هو موضح في (الشكل 5.II) [11].



الشكل (5.II): الوضعيات الميزوميرية للفينول.

II. 1.2.1. الخصائص الفيزيوكيميائية:

تمتلك المركبات الفينولية مجموعة من الخصائص الفيزيوكيميائية نذكر منها :

• النكلوفيلية :

تُظهر الفينولات نشاطاً نكلوفيلياً قوياً، وذلك بفضل وجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) المرتبطة بحلقة البنزين، التي تزيد من كثافة الإلكترونات في الحلقة العطرية. وهذا ما يجعل مواضع معينة في الحلقة، خاصة مواضع الأورثو والبارا، أكثر قابلية للتفاعل مع الجزيئات الإلكتروفيلية، وبالتالي سهولة إضافة مجموعات وظيفية جديدة في التفاعلات الكيميائية [11].

• الإستقطابية :

تتميز المركبات الفينولية بإستقطابية عالية بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) القطبية المرتبطة بحلقة البنزين غير القطبية جزئياً. هذا التباين في القطبية بين المجموعة الوظيفية والحلقة العطرية يمنح الفينولات قدرة كبيرة على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء أو غيرها من المركبات القطبية. نتيجة لذلك، فإن الفينولات تكون عادةً ذات قابلية جيدة للذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء والكحول، مع اختلاف الذوبانية حسب عدد وترتيب مجموعات الهيدروكسيل في تركيب المركب [11].

• الحمضية :

تُظهر المركبات الفينولية سلوكاً حمضياً ضعيفاً نتيجة قدرة مجموعة الهيدروكسيل (OH) المرتبطة بحلقة البنزين على فقدان بروتون (H^+)، مما يؤدي إلى تكوّن أيون الفينوكسيد المستقر نسبياً بسبب انتشار الشحنة السالبة على الحلقة العطرية عبر تأثير الرنين. هذا الإستقرار يمنح الفينولات حمضية أعلى من الكحولات العادية، لكنها أقل حمضية مقارنة بالأحماض العضوية مثل الأحماض

الكربوكسيلية. كما تتأثر درجة حمضية الفينولات بوجود مجموعات أخرى على الحلقة العطرية؛ إذ تزيد المجموعات الساحبة للإلكترونات من الحمضية، في حين تقللها المجموعات المانحة للإلكترونات [11].

2.II. الفعالية المضادة للأكسدة :

1.2.II. الجذور الحرة :

الجذور الحرة (Free Radicals ؛ FR) هي أصناف كيميائية ذرية أو جزيئية متعادلة أو مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة تحتوي في تركيبها الإلكتروني على إلكترون فردي واحد أو أكثر في مدارها الخارجي، مما يجعلها شديدة التفاعل وغير مستقرة كيميائياً، وقادرة على بدء تفاعلات أكسدة ضارة داخل الجسم [12]. تنشأ هذه الجذور إما من العمليات الأيضية الطبيعية داخل الجسم أو من مصادر خارجية كالتعرض للإشعاعات المؤيثة، وتلعب دوراً محورياً في إحداث الضرر التأكسدي للخلايا من خلال مهاجمة أغشية الخلايا، البروتينات، والحمض النووي [13] ، مما قد يسبب مجموعة من الأمراض التنكسية البشرية: تصلب الشرايين ، السكري ، الأمراض الإلتهابية ، الأمراض العصبية ، وارتفاع ضغط الدم [14].

1.1.2.II. أنواع الجذور الحرة :

- جذر الهيدروكسي (HO^\bullet): ذو طبيعة برتونية، ينتج اثراً إنتقال البروتون إلى ذرة الأكسجين ، يعمل كمؤكسد في عدد من التفاعلات البيولوجية كإستخلاص الأحماض الدهنية المتعددة الغير مشبعة [15].
- الأكسيد الفائق (O_2^\bullet): ذو شكل أنيوني، شديد التفاعل ، قادراً على بدء تفاعلات كيميائية مختلفة خاصة تلك التي تتضمن عمليات الأكسدة ، يلعب دوراً مزدوجاً في الأنظمة البيولوجية [15].
- بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2): ينتج عن الإختزال الغير المتكافئ لأيون الأكسيد الفائق، يتميز بقدرته على النفاذ بسهولة عبر أغشية الخلايا، مما يسبب أضرار خلوية كنتفكك الحمض النووي. كما يُعد مصدرًا لجذر الهيدروكسيل (OH^\bullet) عند وجود أيونات المعادن الإنتقالية [16].
- الأكسجين الأحادي ($^1\text{O}_2$): جزيء أكسجين في حالة إثارة إلكترونية ذات طاقة عالية. يتميز بقدرته العالية على التفاعل مع الجزيئات العضوية وإحداث تفاعلات الأكسدة، مما يجعله عامل مؤكسد قوي في العمليات البيولوجية والصناعية [16].
- أكسيد النيتريك (NO^\bullet): جذر حر له إلكترون واحد غير مزدوج ، من الغازات الدفيئة، محب للدهون ، قابل للإنتشار ، شديد التفاعل ، ينتشر بسهولة عبر غشاء البلازما ، يؤثر على الوظائف البيولوجية المختلفة ، ملوث خطير للهواء تولده محركات السيارات ومحطات الطاقة الحرارية [16].

2.1.2.II. مصادر الجذور الحرة :

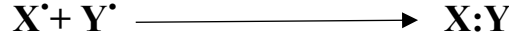
تشكل أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) نتيجة الإختزال الجزئي لجزيء الأكسجين، مما يؤدي إلى تكوين جذور أكسجين نشطة مثل أكسيد الأنيون الفائق (O_2^\bullet)، جذر الهيدروكسيل (HO^\bullet)، أكسيد النيتريك (NO^\bullet)، بالإضافة إلى جذور الأوكسيل (RO^\bullet) وجذور البيروكسيل (ROO^\bullet) التي تتكون أثناء تأكسد الدهون، وخاصة من أكسدة الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة

(PUFA) [17]. كما يمكن أن تتكون الجذور الحرة من مصادر خارجية تشمل دخان التبغ ومنتجاته، الأشعة فوق البنفسجية المؤينة، الملوثات البيئية، منتجات أكسدة الدهون في الأطعمة، والإفراط في تناول المعادن الثقيلة مثل الحديد، الزئبق، والرصاص [18]، [19].

3.1.2.II. آلية تشكل الجذور الحرة :

يمكن أن تتشكل الجذور الحرة وفقا لإحدى الطرق التالية [15]:

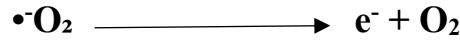
✓ الإنقسام المتجانس للرابطة التساهمية للجزئ الطبيعي ، مع إحتفاظ كل شظية بالإلكترونات المقترنة



✓ فقد إلكترون واحد من الجزئ المتعادل



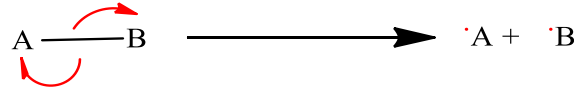
✓ إضافة إلكترون واحد من الجزئ المتعادل



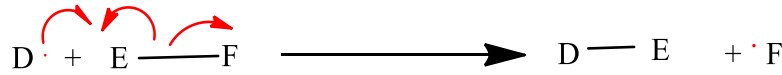
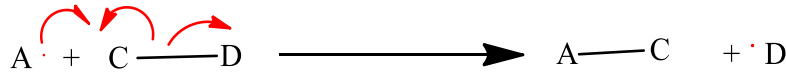
4.1.2.II. آلية عمل الجذور الحرة :

تتضمن آلية عمل الجذور الحرة ثلاث مراحل [20] :

مرحلة البدء : هي الخطوة الأولى في إنشاء الجذر



مرحلة الإنتشار : في هذه المرحلة تتفاعل الجذور الحرة مع جزيئات المادة مشكلة سلسلة من التفاعلات



المرحلة النهائية : في هذه الخطوة تنتهي سلسلة التفاعلات بتفاعل الجذور الحرة مع بعضها البعض



2.2.II. الإجهاد التأكسدي :

الإجهاد التأكسدي هو حالة تحدث نتيجة اختلال التوازن بين الجذور الحرة والأنظمة المضادة للأكسدة في الجسم، حيث تزيد نسبة الجذور الحرة بشكل مفرط [21]. مما يؤدي إلى تلف الخلايا، اضطراب في وظائف الأنسجة والأعضاء المختلفة مثل اضطرابات في الجهاز المناعي، وحدوث تغييرات غير طبيعية في الجينات ومستقبلات الأعشبية، بالإضافة إلى تراكم رواسب من البروتينات أو الدهون داخل الأنسجة [22].

3.2.II. مضادات الأكسدة :

تُعرف مضادات الأكسدة بأنها مواد تساهم في مكافحة الجذور الحرة في الجسم، حيث تعمل على إبطاء ومنع تلف الخلايا الناجم عن جزيئات الجذور الحرة غير المستقرة [23]. يحتوي جسم الإنسان على مجموعة متنوعة من مضادات الأكسدة التي توازن تأثير الجذور الحرة والمواد المؤكسدة، مما يساهم في الوقاية من العديد من الأمراض مثل أمراض القلب، والسرطان، والإضطرابات التنكسية العصبية [24]. وتنقسم مضادات الأكسدة إلى نظامين رئيسيين: مضادات أكسدة ذاتية المنشأ (داخلية) ومضادات أكسدة خارجية [25].

❖ أنظمة مضادات الأكسدة الداخلية :

- تحتوي على بعض الإنزيمات المعدنية التي تتكون في الجسم وتعمل على حمايته من الأكسدة المفرطة من أبرزها [26]:
- ديسموتاز فوق الأكسيد (SOD) : يحتوي جزء الإنزيم على المنغنيز أو الحديد ، النحاس مع الزنك ، أو النيكل فقط.
 - الكاتالاز (CAT) : يحتوي على الحديد .
 - الجلوتاثيون بيروكسيداز (GPX) : يحتوي على السيلينيوم .
 - مضادات الأكسدة الأيضية مثل : حمض ليبويك

❖ أنظمة مضادات الأكسدة الخارجية:

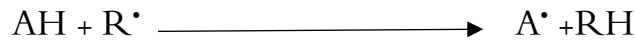
هي المصادر الطبيعية لمضادات الأكسدة التي يتم الحصول عليها من المواد النباتية الطبيعية ، المواد الحيوانية ، أو الإصطناعية مثل الفلافونويدات ، الكاتيشين ، متعددات الفينول أو المكملات الغذائية كالفيتامين أ ، فيتامين ج ، بيتا كاروتين ، اللوتين [27].

II.3.2.1. أنواع مضادات الأكسدة :

يمكن التمييز نوعين لمضادات الأكسدة :

❖ مضادات الأكسدة الأولية أو الجذرية :

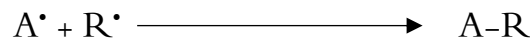
هي مركبات يمكنها إلتقاط الجذور الحرة وتعطيلها بشكل مباشر، حيث تعمل على كسر سلاسل التفاعلات الجذرية الحرة (التفاعلات المتسلسلة) ذاتية التحفيز، كما هو موضح في المعادلة التالية [28]:[29]:



يعتبر جزئ AH مضادا للأكسدة ، اذا كان الجزئ A^{\bullet} المتكون مستقر . ويمكن تفسير إستقراره من خلال تحويله إلى مركبات كما في المعادلة التالية :



أو:



❖ مضادات الأكسدة الثانوية أو الوقائية :

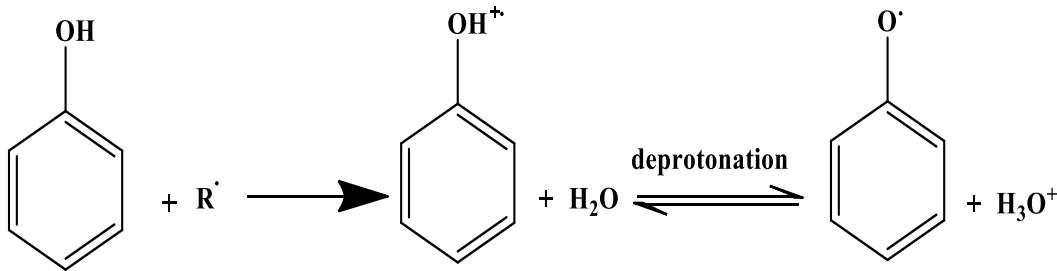
وهي مركبات تساعد على حماية الخلايا من التلف الذي تسببه الجذور الحرة والإجهاد التأكسدي على عكس مضادات الأكسدة الأولية التي تعمل على إيقاف نشاط الجذور الحرة بشكل مباشر [30].

II.3.2.2. آلية عمل مضادات الأكسدة (المركبات الفينولية):

تُعد المركبات الفينولية من أبرز مضادات الأكسدة الطبيعية، التي تتميز بخاصية اختزالية قوية تعود إلى وجود مجموعات الهيدروكسيل (OH) المرتبطة بحلقة عطرية، والتي تُعد مانحة للإلكترونات. تُمكن هذه البنية الكيميائية المركبات الفينولية من ممارسة نشاطها المضاد للأكسدة من خلال عدة آليات متكاملة، تشمل: الكسح المباشر لأنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، تثبيط الإنزيمات المرتبطة بالإجهاد التأكسدي، تجديد مضادات الأكسدة الأخرى مثل α -توكوفيرول (فيتامين E)، والإرتباط بالأيونات المعدنية الثقيلة كالنحاس والحديد، مما يمنع تحفيز تفاعلات تؤدي إلى تكوين الجذور الحرة. بالإضافة إلى ذلك، تلعب المركبات الفينولية دورًا في تحفيز أنظمة الدفاع المضادة للأكسدة الذاتية في الجسم، مثل الإنزيمات المضادة للأكسدة^[17]. ويُفسَّر نشاطها المضاد للأكسدة أساسًا من خلال آليتين رئيسيتين: آلية نقل ذرة الهيدروجين (HAT) وآلية نقل الإلكترون الفردي (SET)^[31].

• نقل الإلكترون (SET):

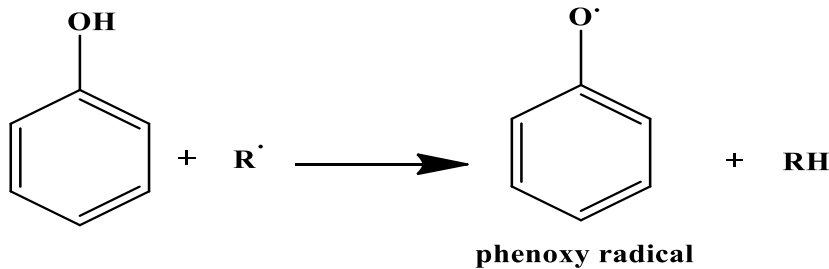
في آلية نقل الإلكترون (SET) (الشكل 6.II)، تُظهر مركبات الفينول (ArOH) باعتبارها أنظمة عطرية غنية بالإلكترونات خصائص اختزالية تتيح لها التبرع بالإلكترون واحد إلى أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS). وينتج عن هذه العملية تكوّن الجذر الحر أربلوكسي (ArO•)، والذي يستقر نسبيًا نتيجة الرنين البنوي ضمن الحلقة العطرية^[32].



الشكل (6.II): آلية نقل الإلكترون (SET) لنشاط الفينول المضاد للأكسدة^[17].

• نقل ذرة الهيدروجين (HAT):

في آلية نقل ذرة الهيدروجين (HAT) (الشكل 7.II)، تقوم مضادات الأكسدة الفينولية بالتبرع بذرة هيدروجين إلى جذر حر غير مستقر (R•)، مما يؤدي إلى تكوين جذر الفينوكسيل. الذي يستقر عبر ظاهرة الرنين، مما يساهم في تعزيز ثباته البنوي^[17].



الشكل (7.II): آلية نقل ذرة الهيدروجين (HAT) لنشاط الفينول المضاد للأكسدة^[17].

3.II. الفعالية المضادة للبكتيريا :

1.3.II. تعريف البكتيريا :

هي كائنات حية مجهرية ، دقيقة وحيدة الخلية ، بدائية النوى يتراوح طولها من 0.5 إلى 5 ميكرومتر ، ذات أشكال مختلفة : كروية ، عصوية ، حلزونية ، تتواجد في جميع أنواع البيئات الحيوية : برية ، هوائية ومائية . وذلك لإمتلاكها تركيبات خاصة تساعدها على التكيف والتكاثر والنمو [33]،[34].

II.2.3.2. تصنيف البكتيريا : تصنف البكتيريا إلى عدة أصناف نذكر منها :

II.1.2.3.1. من حيث أشكالها المورفولوجية [35]:

❖ الكروية (المكورات): خلاياها تأخذ الشكل الكروي تحت المجهر .

❖ القضيبية (العصيات): خلاياها تأخذ الشكل القضبي تحت المجهر .

❖ الحلزونية (اللولبيات): خلاياها تأخذ الشكل اللولبي تحت المجهر .

II.2.2.3.2. من حيث طريقة التلوين [36]: يمكن تصنيف البكتيريا حسب اللون الذي تأخذه بعد معالجتها بمواد كيميائية معينة (الأصباغ) الى :

❖ بكتيريا إيجابية الغرام : تحتفظ بالصبغة البنفسجية البلورية وتظهر باللون الأرجواني تحت المجهر .

❖ بكتيريا سالبة الغرام : تظهر باللون الأحمر أو الوردى بعد الصبغ المضاد .

II.2.3.3.2. من حيث الأثر على الإنسان : وتقسم إلى ثلاث اقسام وهي :

❖ البكتيريا النافعة :

توجد بشكل طبيعي في أمعاء الإنسان ، الحيوان و العديد من الأطعمة مثل الألبان ، المكملات الغذائية ، تساعد على الهضم والقضاء على الكائنات الحية الضارة ، والبكتيريا الموجودة في الأمعاء تفرز بعض الفيتامينات الضرورية للجسم ، تعمل على تعديل الجهاز المناعي ، ومنع نمو البكتيريا المسببة للأمراض [37].

❖ البكتيريا الإنتهازية :

هي كائنات دقيقة تعيش بصورة طبيعية في جسم الإنسان دون أن تسبب له أي أضرار صحية إلا أنها تؤدي إلى انخفاض المناعة في الجسم لأي سبب من الأسباب متحولة الى بكتيريا ضارة مسببة في الإصابة بالعدوى والأمراض المختلفة، مثل إتهاب الحلق واللوزتين [38].

❖ البكتيريا المسببة للأمراض (الضارة) :

وهي بكتيريا تنتقل إلى الجسم عن طريق الإتصال المباشر كالأطعمة والماء أو عن طريق الهواء ، تسبب العديد من المشاكل الصحية والأمراض مثل الكوليرا ، الجذام ، الإلتهابات الرئوية ، التيفوئيد والسعال الديكي [39] ، ومن البكتيريا المسببة للأمراض نذكر منها مايلي :

● بكتيريا الإيشيريشيا كولي *Escherichia Coli* :

هي عصيات لاهوائية ، إختيارية سالبة الغرام ، متحركة , قصيرة على شكل عصيات، يبلغ طولها حوالي 2 ميكرومتر وقطرها يتراوح من 0.25-1 ميكرومتر تنمو في الظروف الهوائية واللاهوائية في درجات حرارة مثلى 36-37 درجة مئوية ، تسبب العديد من الأمراض نذكر منها : الأمراض المخاطية ، الأمراض المعوية ، إتهاب السحايا إصابات المسالك البولية [40].



الشكل (8.II): صورة توضيحية للبنية المجهرية لـ *Escherichia Coli*.

• بكتيريا الزوائف الزرقاء *Pseudomonas aeruginosa*:

هي جراثيم عصوية الشكل ، سالبة الغرام ، هوائية ، متحركة ، من عائلة الزائفة يتراوح طولها بين 1.5-5 ميكرومتر وقطرها ما بين 0.5-1 ميكرومتر تعيش في درجات حرارة تتراوح من 5-24 درجة مئوية . تتواجد على نطاق واسع في الطبيعة النباتات ، الحيوانات ، التربة والمياه . تسبب العديد من الإلتهابات الحادة والمزمنة كالتهابات الجهاز التنفسي والمسالك البولية [41].



الشكل (9.II): صورة توضيحية للبنية المجهرية لـ *Pseudomonas aeruginosa*.

• بكتيريا الكلبسية الرئوية *Klebsiella Pneumoniae*:

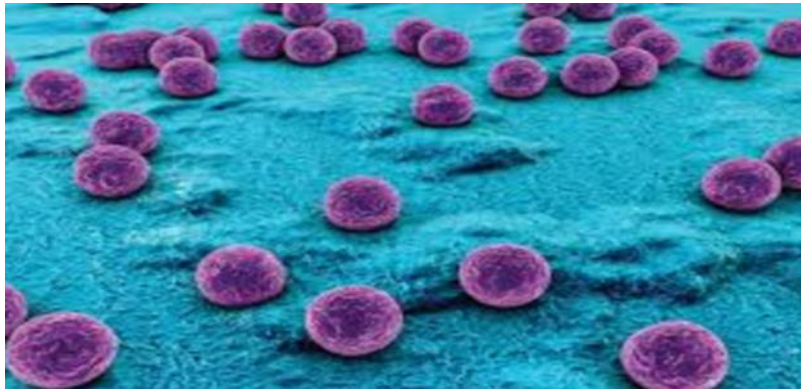
وهي بكتيريا سالبة الغرام ، عصوية ، غير متحركة ، لا هوائية ، إختيارية ، تتميز بشكلها الدائري المحذب يتراوح طولها من 1 إلى 2 ميكرومتر وقطرها ما بين 0.5-0.8 ميكرومتر . تكون منفردة أو ثنائية ، أو على هيئة سلاسل قصيرة تنمو في درجات نطاق نمو ما بين 4-43 درجة مئوية ، يمكن عزلها من الدم والكبد والطحال تسبب العديد من الأمراض : الإلتهابات الصدرية والعدوى الباطنية ، إلتهاب الضرع ، تضخم الطحال ، النخر التخثري للكبد [42].



الشكل (10.11): صورة توضيحية للبنية المجهرية لـ *Klebsiella Pneumoniae*.

• بكتيريا المكورات الذهبية العنقودية *Staphylococcus aureus* :

هي بكتيريا موجبة الغرام، لاهوائية، إختيارية، غير متحركة، غير مكونة للأبواغ، منتجة لإنزيم التخثر، قد تتجمع في أزواج أو مجموعات غير منتظمة تشبه عناقيد العنب، وهذا هو السبب في تسميتها staphylo (من اليونانية: عنقود)، يتراوح قطرها من 0.5-1.5 ميكرومتر، تمتاز بالمقاومة العالية لدرجات الملوحة، تعيش في مدى حراري بمتوسط 6.5-44 درجة مئوية. تسبب أنواعا مختلفة من الأمراض بدءاً من الأمراض الجلدية البسيطة إلى الأمراض الرئيسية: التهاب الجلد، التهاب الأذن الوسطى، تسمم الدم [43].



الشكل (11.11): صورة توضيحية للبنية المجهرية لـ *Staphylococcus aureus*.

II.3.3. تعريف المضادات الحيوية :

هي مركبات كيميائية عضوية تنتج من التفاعلات الأيضية لبعض الكائنات الحية الدقيقة أو يتم تصنيعها مخبرياً، لها خاصية قتل (مبيد للجراثيم) أو منع (مثبط للجراثيم) تكاثر الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض، إذ تستهدف بشكل إنتقائي بعض المسارات الأيضية للبكتيريا التي تمارس تأثيرات سامة على الكائنات الحية الأخرى، تعمل هذه المركبات عن طريق التدخل في الوظائف الفسيولوجية والأيضية للبكتيريا، مثل منع تخليق الأحماض النووية (DNA و RNA). ويتم إنتاجها طبيعياً أيضاً من قبل بعض أنواع الفطريات و البكتيريا [44].

II.3.3.1. أنواع المضادات الحيوية : تصنف المضادات الحيوية بناءً على طريقة عملها إلى نوعين [45]:

❖ مضادات حيوية كاجحة لنشاط الخلية البكتيرية :

تعمل على تثبيط نمو وتكاثر البكتيريا دون قتلها مباشرة وذلك عن طريق إعاقة العمليات الحيوية الضرورية لها مثل : التتراسيكلين ، السلفوناميد.

❖ مضادات حيوية قاتلة للخلية البكتيرية:

تعمل على قتل البكتيريا مباشرة وذلك عن طريق التأثير على جدار خلية مثل : *pénicillines, Fluoroquinolones*.

II.2.3.3. آلية عمل المضادات الحيوية إتجاه البكتيريا :

❖ تثبيط تصنيع جدار الخلية

❖ تلف بنية غشاء الخلية

❖ تثبيط بنية ووظيفة الأحماض النووية

❖ تثبيط تصنيع الأحماض النووية RNA و DNA [46].

II.4. الفعالية المضادة للإلتهابات:

II.1.4. تعريف الإلتهاب :

وهو استجابة دفاعية طبيعية للكائن الحي اتجاه هجوم أو ضرر ناتج عن محفز معين، مثل العدوى أو الإصابة أو المهيجات الكيميائية. ويُعد من الآليات الدفاعية الأساسية للجسم، حيث تشارك فيه خلايا الدم البيضاء والمواد الكيميائية التي تفرزها، بهدف معالجة الأنسجة المتضررة أو حمايتها من الكائنات الحية الدقيقة الغريبة. وغالبًا ما يصاحب الإلتهاب أعراض موضعية تشمل الاحمرار، وارتفاع الحرارة، والتورم، والألم، وقد يؤدي أحيانًا إلى فقدان مؤقت لوظيفة الجزء المصاب [47].

II.2.4. أسباب الإلتهاب:

II.1.2.4. الأسباب الفيزيائية: ناتجة عن عوامل بيئية أو إصابات ميكانيكية تؤثر مباشرة على الأنسجة.

❖ الإصابات الجسدية (الجروح والكدمات)

❖ المواد الغريبة والأوساخ

❖ الإشعاعات النووية

II.2.2.4. الأسباب البيولوجية: مرتبطة بالكائنات الحية الدقيقة أو الاستجابات المناعية.

❖ العدوى بالبكتيريا أو الفيروسات أو الفطريات

❖ الطفيليات

❖ أمراض المناعة الذاتية (مثل الذئبة أو التهاب المفاصل الروماتويدي)

II.3.2.4. الأسباب الكيميائية: ناتجة عن التعرض لمواد ضارة أو مهيجة.

❖ السموم (اللدغات)

❖ المواد الكيميائية (الأحماض أو القواعد القوية)

❖ بعض الأدوية أو المواد المسببة للحساسية

II.4.2.4. 4. الأسباب النفسية: التوتر النفسي المزمن قد لا يسبب التهابًا مباشرًا، لكنه يساهم في تنشيط الإستجابات الالتهابية

المزمنة عن طريق التأثير على الجهاز المناعي.

❖ الضغط العصبي (التوتر والقلق المزمن)

❖ الإجهاد المزمن

❖ اضطرابات النوم^[47]

II.3.4. 3. تعريف مضادات الإلتهاب :

هي مجموعة من الأدوية تُستخدم لتقليل أو تثبيط الاستجابة الالتهابية في الجسم، وذلك عن طريق التأثير على المواد الكيميائية المسؤولة عن الالتهاب وهناك نوعان من مضادات الالتهاب : مضادات الإلتهاب الإستيرويدية (AIS) ، مضادات الالتهاب الغير إستيرويدية (AINS)^[48].

II.1.3.4. 1. تصنيف مضادات الإلتهاب :

❖ مضادات الإلتهاب الإستيرويدية (AIS) :

مضادات الإلتهاب الإستيرويدية (AIS) ، المعروفة أيضا باسم الكورتيكويدات ، هي فئة من الأدوية التي تستخدم لعلاج الحالات التي تنطوي على التهابات مزمنة وتشمل الأمراض مثل : الربو ، التهاب المفاصل ، التهاب الأمعاء ، وأمراض المناعة الذاتية الأخرى ، تعمل هذه الأدوية على تثبيط الجهاز المناعي وتقليل إنتاج المواد الكيميائية المسببة للإلتهاب، مما يساعد في تخفيف الأعراض والسيطرة على المرض^[48].

❖ مضادات الإلتهاب الغير الإستيرويدية (AINS) :

مضادات الإلتهاب الغير الإستيرويدية (AINS) هي مجموعة دوائية شائعة تستخدم لتخفيف الأعراض الالتهابية مثل الألم والتورم والحمى ،تعمل هذه الأدوية عن طريق تثبيط انزيم الأكسدة (Cyclooxygenase - COX) الذي يقوم بإيقاف التصنيع الحيوي ل Prostaglandines الذي بدوره يسبب الإلتهاب، مما يساعد على تخفيف الألم والتورم، وأهم هذه الأدوية (Aspirin, Ibuprofen, Diclofenac)^[49].

II.5. 5. الفعالية المضادة للسكري:**II.1.5. 1. تعريف داء السكري :**

يُعرف داء السكري بأنه مجموعة من الإضطرابات الأيضية المزمنة، تنتهي بحدوث فرط سكر الدم (Hyperglycemia) ، وينتج ذلك إما عن خلل في إفراز هرمون الإنسولين من البنكرياس، أو ضعف في استجابة الخلايا له (مقاومة الإنسولين)، أو كلا الأمرين معًا.

ويحدث هذا الاضطراب عادةً نتيجة عجز خلايا بيتا (β -cells) في البنكرياس عن إنتاج الإنسولين بكميات كافية، أو توقفها التام عن إنتاجه، مما يؤدي إلى إختلال في تنظيم مستوى الغلوكوز في الدم^[50]،^[51].

II.2.5.2. أنواع داء السكري :**II.2.5.1. داء السكري من النوع الأول (T1DM):**

هو مرض مناعي ذاتي مزمن يتميز بتدمير تدريجي وانتقائي لخلايا بيتا (β -cells) الموجودة في جزر لانغرهانس بالبنكرياس، والمسؤولة عن إفراز هرمون الأنسولين. يؤدي هذا التدمير، الناجم عن تفاعل مناعي غير طبيعي يتوسطه بالأساس الخلايا التائية (T-cells)، إلى عجز كامل أو شبه كامل في إنتاج الأنسولين. ونتيجة لذلك، يصبح الجسم غير قادر على تنظيم مستويات الغلوكوز في الدم، مما يسبب فرط سكر الدم المزمن. يظهر هذا النمط غالبًا في سن الطفولة أو المراهقة، لكنه قد يُشاهد أيضًا عند البالغين. ويستلزم العلاج تعويض الأنسولين خارجيًا مدى الحياة لتجنب المضاعفات الحادة (مثل الحمض الكيتوني السكري) والمزمنة (مثل اعتلال الأوعية الدموية والأعصاب والكلية والعينين) [50]، [51].

II.2.5.2. داء السكري من النوع الثاني (T2DM):

هو اضطراب استقلابي مزمن يتميز بمقاومة الأنسجة الطرفية (كالعضلات، الكبد، والأنسجة الدهنية) لتأثير الأنسولين، وارتفاع تدريجيًا مع خلل وظيفي في خلايا بيتا البنكرياسية، مما يؤدي إلى قصور في إفراز الأنسولين. وينتج عن ذلك ارتفاع مزمن في تركيز الغلوكوز في الدم (فرط سكر الدم). يُعد هذا النمط الأكثر شيوعًا من السكري (حوالي 90-95% من الحالات)، وغالبًا ما يرتبط بالسمنة، قلة النشاط البدني، والعوامل الوراثية. يظهر عادة في مرحلة البلوغ أو الشيخوخة، لكنه يُسجل أيضًا عند اليافعين مع تزايد البدانة [50]، [51].

II.3.2.5. سكر الحمل (Gestational Diabetes):

هو نوع من أنواع مرض السكري الذي يظهر لأول مرة خلال فترة الحمل، وعادةً ما يتم تشخيصه في الثلث الثاني أو الثالث من الحمل. يحدث ذلك عندما تعجز هرمونات الحمل عن التأقلم مع احتياجات الجسم من الإنسولين، مما يؤدي إلى ارتفاع مستويات السكر في الدم [50]، [51].

II.3.5. آلية عمل مضاد السكري:

وهي تشير إلى قدرة مادة أو مركب (طبيعي أو صناعي) على خفض أو تنظيم مستويات السكر في الدم، مما يساهم في علاج أو التحكم بمرض السكري وتشمل هذه الفعالية عدة آليات متكاملة من أبرزها :

- ❖ تحفيز إفراز الأنسولين من خلايا البنكرياس
- ❖ تعزيز استجابة الخلايا للأنسولين وزيادة حساسيتها
- ❖ الحد من امتصاص الغلوكوز على مستوى الأمعاء
- ❖ تثبيط نشاط الإنزيمات المحللة للكربوهيدرات مثل α -Amylase [52].

4.II. الجزء العملي :

تم إنجاز هذا العمل في مختبر كلية العلوم الدقيقة لجامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، الجزائر. في هذا الفصل تم التركيز على فهم النشاط الحيوي للمواد الطبيعية الفعالة الموجودة في نباتي *Helianthemum* و *Cutandia dichotoma (Forsk.)* و *Lippi (L) pers* وكيفية تثمينها من خلال إستخلاصها وتحليلها ودراسة فعاليتها البيولوجية.

1.4.II. المواد وطرق الدراسة :

كل المواد الكيميائية والمحاليل والأجهزة المعتمدة في هذا الفصل مبينة في الملحق I.

2.4.II. المنهجية المعتمدة :

1.2.4.II. جني العينات :

تم جمع عينات نباتي *Helianthemum Lippi (L) pers* و *Cutandia dichotoma (Forsk.)* من منطقة وادي سوف جنوب الجزائر من دائرتي الدبيلة ووادي العلندة على الترتيب في شهر أكتوبر 2022.

❖ الموقع الجغرافي :

تقع ولاية الوادي في الجنوب الشرقي من الجزائر، تبلغ مساحتها 44586.80 Km²، ويبلغ طول حدودها مع تونس حوالي 300 Km. يغطيها العرق الكبير على ثلثي أراضيها وتحدد ولاية الوادي بـ : من الشمال: بولاية تبسة وخنشلة، الشمال الغربي: ولاية بسكرة، الجنوب الشرقي: ولاية ورقلة، ومن الشرق: تونس [53].



الشكل (12.II): الموقع الجغرافي لولاية الوادي سوف .

2.2.4.II. تحضير المادة النباتية :

بعد جمع عينات النباتين يتم تنظيفهما وتجريدتهما من الشوائب والغبار و تجفيفهما في درجة حرارة الغرفة (بين 35 و 40 درجة مئوية) تحت الظل، في مكان جيد التهوية وبعيد عن الرطوبة لمدة أسبوعين حتى تستقر كتلتها الجافة، بعدها يتم سحقهما وتخزينهما في أكياس ورقية في مكان بارد، وجاف .

II.3.4.3. الإختبارات الفيتوكيميائية الأولية :

تتضمن عملية الفحص الكيميائي النباتي إجراء سلسلة من الاختبارات المباشرة على المركبات الطبيعية المستخلصة من النباتات. ويُعد هذا الفحص قادرًا على الكشف عن وجود منتجات تنتمي إلى العديد من فئات المواد النشطة بيولوجيًا وكيميائيًا، والتي تُعرف مجتمعةً باسم نواتج الأيض الثانوي.

II.1.3.4. الكشف عن القلويدات :

تحضير المستخلص : يتم نقع 100 mg من الجزء الهوائي للنبات في 5 ml من الميثانول ، يرشح المزيج ، يضاف للرشاحة حمض كلور الماء بتركيز 1% ثم نقوم بمايلي [54]،[55]:

إختبار ماير : تمت إضافة 1 ml من المستخلص مع بضع قطرات من كاشف ماير (5g من KI و 1.36 g من $HgCl_2$ ، ثم يذاب المزيج في 100 ml من الماء المقطر). فنلاحظ تكوّن راسب أبيض دلالة على وجود القلويدات.

إختبار دراكندروف : تمت إضافة 1 ml من المستخلص مع بضع قطرات من كاشف دراكندروف. فنلاحظ تكوّن راسب برتقالي يشير إلى وجود القلويدات.

II.2.3.4. الكشف عن الفينولات : يتم غلي 1g من الجزء الهوائي للنبات في 15 ml من الماء المقطر ، يرشح الخليط ، يضاف للرشاحة بعض القطرات من $FeCl_3$ (10%). فنلاحظ ظهور لون أزرق مسود، مما يدل إلى وجود الفينولات [56].

II.3.3.4. الكشف عن الفلافونيدات : يتم نقع 2 g من المسحوق الجاف للجزء الهوائي في 30ml من حمض الكلور (1%) لمدة 24 ساعة. يرشح المزيج ، ويضاف له هيدروكسد الأمونيوم NH_4OH حتى القاعدية $pH = 9$. فنلاحظ ظهور اللون الأصفر الفاتح مما يدل على وجود الفلافونيدات [57].

II.4.3.4. الكشف عن الصابونين : قمنا بنقع 3 g من الجزء الهوائي للنبات في 10 ml من الماء المقطر وتسخينه لمدة 30 دقيقة ، يُرشح المزيج ويُترك ليبرد، نضع الرشاحة في أنبوب إختبار ونرج لمدة دقيقة ، ثم نترك لـ 20 ثانية. فنلاحظ تشكّل رغوة بيضاء تدل على وجود الصابونيات [58].

II.5.3.4. الكشف عن العفصيات : يتم تسخين 3 g من الجزء الهوائي للنبات في 20ml من الإيثانول (50%) لمدة 30 دقيقة تسخين خفيفا، يرشح المزيج ، نضيف للرشاحة قطرات من كلوريد الحديد $FeCl_3$. فنلاحظ ظهور لون أخضر فاتم يدل على وجود العفصيات [59]،[60].

II.6.3.4. الكشف عن الستيروولات والتربينات الثلاثية (إختبار ليبيرمان-بورشارد): قمنا بنقع 5g من النبات في 20 ml من الكلورفورم ، نرشح المزيج ، ونُخلط المزيج بحذر نضع الرشاحة في أنبوب إختبار ونضيف لها 1ml من أنهيدريد الأسيتيك، تليها قطرتان من حمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) على جدار الأنبوب. فنلاحظ تشكل طبقة محمرة تدل على وجود التربينات الثلاثية وظهور لون أزرق مخضر يدل على وجود الستيروولات [61].

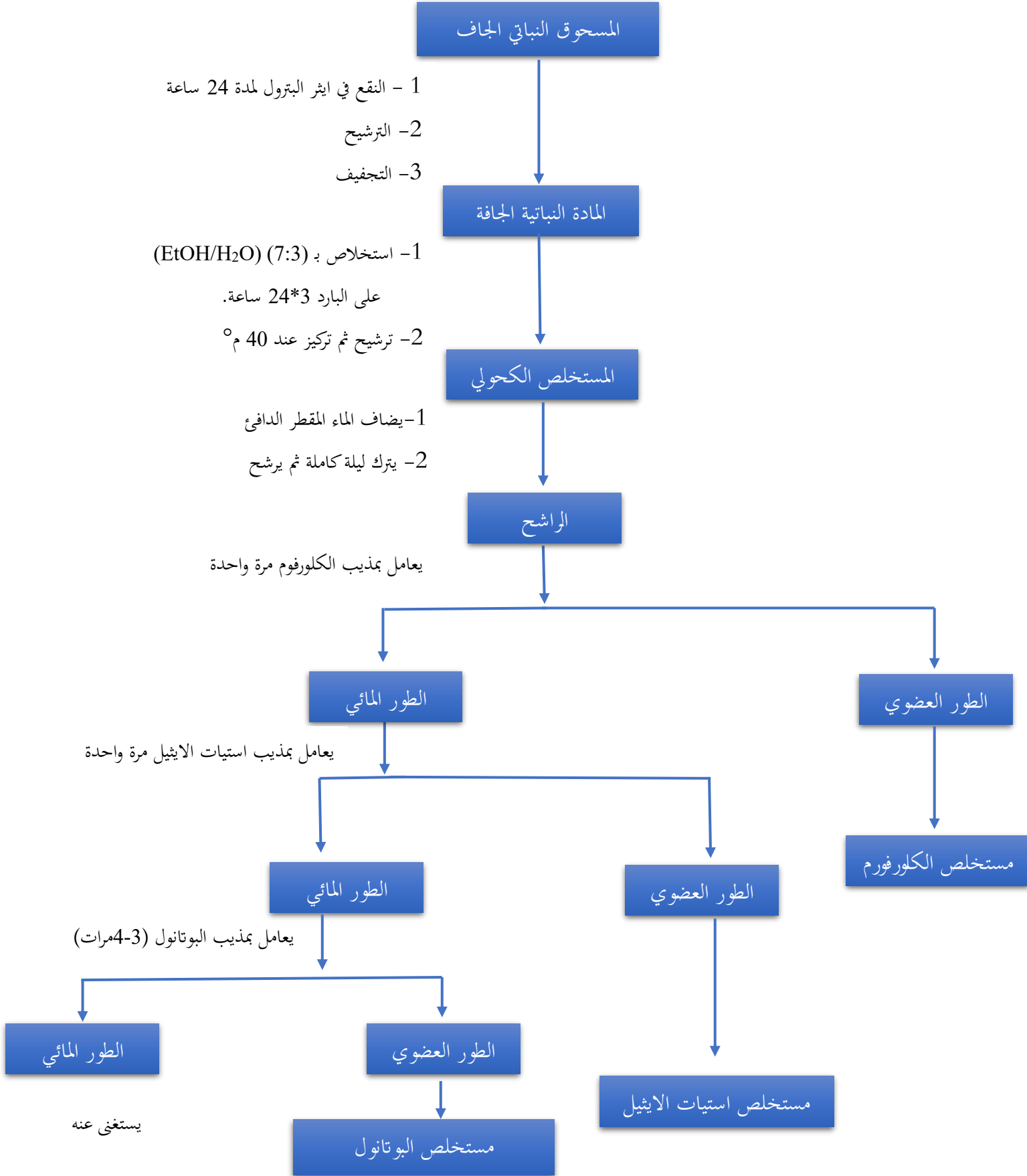
II.7.3.4. الكشف عن السكريدات : يتم وضع 2 ml من المستخلص المائي في أنبوب إختبار ويضاف له مزيج متساوي من محلول فهلنج A (المحلول المائي لكبريتات النحاس الثنائي) و B (محلول مائي عديم اللون من طرترات البوتاسيوم والصوديوم المائي) ، نسخن المزيج. فنلاحظ تشكّل راسب أحمر أجوري يدل على وجود السكريدات [62].

II.8.3.4. الكشف عن الكومارينات : نضع في أنبوب إختبار 2 ml من المستخلص المائي ونضيف له 3 ml من NaOH بتركيز 10%. فنلاحظ ظهور لون أصفر يدل على وجود الكومارينات [63].

II.9.3.4. الكشف عن الزيوت الطيارة : نستخلص المحلول بثنائي إيثر ($(C_2H_5)_2O$) ثم نضع كمية من المستخلص الإثيري من 10-20 مل في حوجلة ونقوم بتبخير المذيب للمستخلص حتى الجفاف ، عندما تبعث رائحة طيبة من المحلول المتبقي يذاب في كمية من الكحول ، مع تكرار عملية الإذابة ، ييخر جزء من المحلول الكحولي حتى الجفاف ، تميز المحلول المتبقي برائحة طيبة مما يدل على وجود الزيوت الطيارة [64].

II.4.4. استخلاص المركبات الفينولية :

- تم نقع 20g من المساحيق النباتية لكلا النباتين *Helianthemum (L)* و *Cutandia dichotoma (Forsk)* pers في الإيثر البترولي لمدة 24 ساعة ، للتخلص من الدهون ، الشموع ، والكلوروفيل ثم يتم ترشيح و تجفيف إلى غاية التخلص من آثار الإيثر البترولي .
 - نقوم بنقع الأجزاء النباتية المتبقية في خليط من $(H_2O/EtOH)(30/70)$ وتترك لمدة 24 ساعة مع الرج الميكانيكي . يتم تكرير العملية ثلاث مرات متتالية للحصول على مستخلص كاف ومعتبر .
 - نرشح ونركز المستخلص الكحولي الأولي بجهاز المبخر الدوار تحت ضغط منخفض ودرجة حرارة $40^{\circ}C$ للتخلص من المذيب .
 - إذابة المستخلص المركز المتحصل عليه في 100 ml من الماء المقطر الدافئ ، وتركه في الثلاجة ليلة كاملة للراحة ثم أعدنا عملية الترشيح لإزالة الراتنجات وبقايا الغبار .
 - بعد تجزئة المحلول بواسطة الماء تتم عملية إستخلاص سائل -سائل بإستخدام مذيبات عديدة الإمتزاج مع الماء وذلك على النحو التالي :
 - نضع في قمع الفصل مذيب كلورفوم بنسبة (1/3) من حجم المستخلص المذاب في الماء المقطر مع الرج الخفيف بعدها عومل الراشح (الطور المائي) بكل من خلاص الإيثيل (1*150مل) والبوتانول العادي (3*150مل) بنسبة 1/3 من حجم المستخلص المذاب مع الرج الخفيف لإجراء عملية الفصل ، تجمع مستخلصات كل من طور الأستيات والبوتانول ويضاف إليها كبريتات الصوديوم اللامائية بغية التخلص من آثار الماء ، ثم ترشح وتتركز .
 - أذيت المستخلصات في كمية قليلة من الميثانول لإزالة آثار الأستيات والبوتانول وتركها عرضة للتبخر الهوائي .
- و يمثل المخطط الشكل (II.13) كل الخطوات المتبعة في عملية الإستخلاص .
- ملاحظة :** تم في هذه الدراسة الخاصة بهذه الأطروحة استخدام مستخلصات أسيتات الإيثيل والبوتانول لكلا النباتين ، مع الإحتفاظ بمستخلص الكلوروفورم والمستخلص المائي لإستخدامات مستقبلية.



الشكل (13.II): مخطط توضيحي لخطوات عملية الإستخلاص .

• مردود الاستخلاص :

يتم حساب مردود الإستخلاص وفقا للصيغة التالية :

$$R(\%) = (m/m_0) * 100 \quad (1)$$

حيث :

m : وزن المستخلص الخام (g).

m₀ : الوزن الجاف للنبتة (g).

II.4.5. التقدير النوعي و الكمي لبعض نواتج الأيض الثانوي :

II.4.5.1. الفصل بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) :

الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) هي التقنية التحليلية الأكثر كفاءة وانتقائية للتحديد النوعي و الكمي للمواد العضوية الموجودة في خليط معقد ، إذ لا يمكن الإستغناء عنها في العديد من المجالات الحيوية : كالمجال البيئي ، الطب البشري ، الصناعة (كالصناعات الغذائية والدوائية) والبحوث الطبية والبيولوجية .

❖ مبدأ عمل جهاز كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) :

تعتمد هذه التقنية التحليلية على توزيع المركبات المراد فصلها بين الطورين: الطور الثابت (العمود الكروماتوغرافي) والطور المتحرك . ويستند الفصل على المكونات المختلفة للمكونات الموجودة في العمود. حيث تظهر هذه المكونات عبر أزمنة مختلفة ترتبط بخصائصها الجوهريّة مثل (القطبية ، الألفة الكيميائية) وما يرتبط بها من خصائص تقارب للأطوار الثابتة والمتحركة . وفي النهاية يسجل الكاشف إشارة كروماتوغرافية لكل مكون حسب زمن مكوثه بالعمود .

يتم إجراء تحليل HPLC بإستخدام نظام يتكون من أربع وحدات رئيسية :

- نظام الضخ
- نظام حقن العينات
- العمود الكروماتوغرافي
- الكاشف [65].

❖ الشروط التجريبية لتحليل العينات :

أجرينا التحاليل الخاصة بمستخلصات أسيتات الإيثيل والبوتانول لنباتي *Helianthemum Lippi (L) Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* بكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC من نوع Agilent 1200 وفقا للشروط المدونة

في الجدول (3.II):

الجدول (3.II): الشروط التجريبية المستخدمة لفصل المركبات الفينولية .

العامل	الشروط
النظام	HPLC-DAD
العمود	(Kinetex Evo)C ₁₈
حجم الحقن	20ul
معدل الحقن	1ml/min
طول الموجة	324nm
الزمن	60min
درجة الحرارة	30°C
الطور المتحرك	(A): eau+1%Acide formique (B):(Acétonitrile+1%Acide formique)

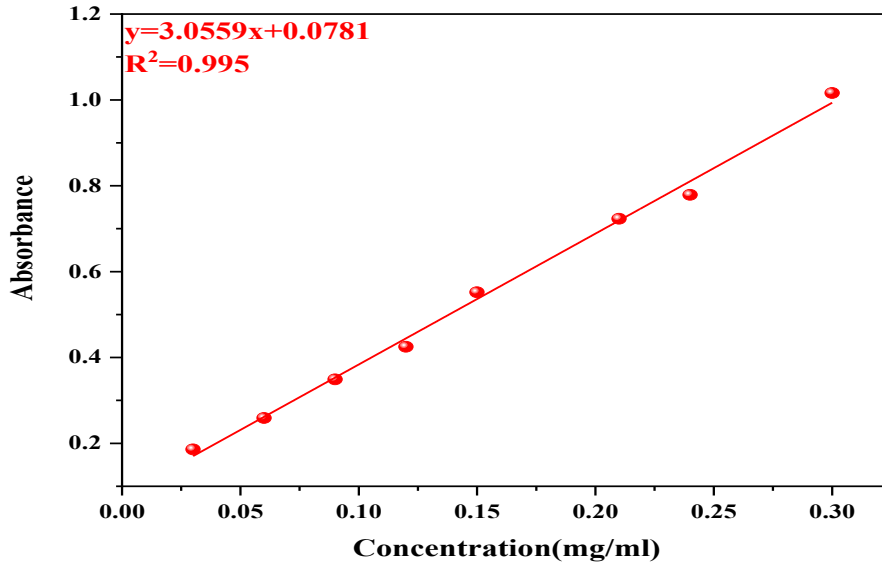
II.2.5.4. تقدير كمية المركبات الفينولية الكلية (TPC):

يتم تقدير المحتوى الكمي الإجمالي للمركبات الفينولية باستخدام الطريقة اللونية لـ Singleton-Rossi بمساعدة كاشف Folin-Ciocalteu^[66]. والذي هو عبارة على خليط من الأحماض الفوسفوتنغستية (H₃PW₁₂O₄₀) وفسفومولبيدية (H₃PMo₁₂O₄₀), يتم إختزاله بواسطة المركبات الفينولية مما يعطي خليطاً من مجمعات أكسيد التنغستن W₈O₂₃ والمولبيديوم Mo₈O₃ ذات اللون الأزرق. تتناسب شدة اللون الأزرق مع تركيز المركبات الفينولية^[67]. المركبات الفينولية تقدر كميّاً بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وباستعمال حمض الغاليك (gallic acid) كفينول مرجعي عند طول موجي $\lambda_{max}=765 \text{ nm}$.

• تحضير المحاليل :

نقوم بتحضير محلول مرجعي من حمض الغاليك بتركيز مختلفة تتراوح بين 0.025 mg/ml و 0.3 mg/ml. وفي أنابيب اختبار نأخذ 1ml من كل تركيز و نضيف لها 0.5ml من كاشف Folin-Ciocalteu (المدد 10 مرات) وبعد مرور 5 دقائق, نضيف 2ml من محلول كربونات الصوديوم (Na₂CO₃, 7.5%), نرج المحاليل جيداً ليتجانس المحلول ونتركها لمدة 30 دقيقة في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة. نقيس الإمتصاصية الضوئية لكل تركيز بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible عند الطول الموجي $\lambda_{max}=765 \text{ nm}$ ^[66].

كما أخذنا لكل مستخلص عضوي تركيز معين ونعامله بنفس الطريقة التي عومل بها الغاليك مع تكرار التجربة ثلاث مرات لكل عينة.



الشكل (14.II): المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA) لإختبار TPC.

3.5.4.II. تقدير كمية الكلية للفلافونيدات (TFC) :

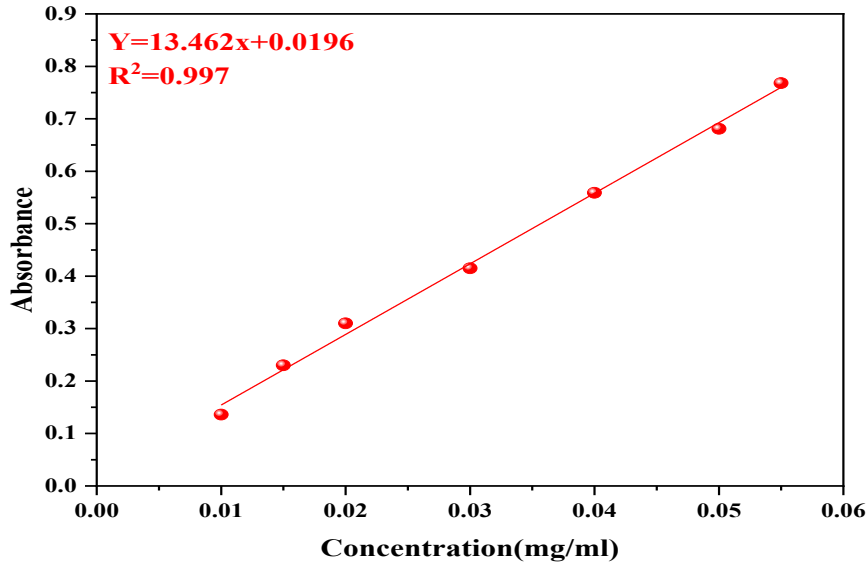
يتم تقدير المحتوى الكمي الإجمالي لمركبات الفلافونويد باستخدام الطريقة اللونية لكلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$). والتي تعتمد على قدرة مجموعات الهيدروكسيل في مركبات الفلافون والفلافونول على تكوين معقدات مستقرة مع كلوريد الألومنيوم. تحديداً، تُكوّن مجموعة الكيتون في الموضع C-4، ومجموعة الهيدروكسيل في الموضع C-3 أو C-5، معقدات مستقرة مع $AlCl_3$. كما تُكوّن مجموعات الأورثو-هيدروكسيل في الحلقة A أو B معقدات أخرى ذات طبيعة حمضية متغيرة. هذه المعقدات الناتجة تكون ذات لون أصفر [68].

المركبات الفلافونويدية تقدر كميًا بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وباستعمال الروتين (Rutine) كفلافونويد مرجعي عند طول موجي $\lambda_{max}=430nm$.

• تحضير المحاليل :

نقوم بتحضير محلول مرجعي من حمض الروتين بتراكيز مختلفة تتراوح بين 0.055 mg/ml و 0.01 mg/ml. وفي أنابيب اختبار نأخذ 1ml من كل تركيز و نضيف لها 1ml من كلوريد الألومنيوم المذاب في الإيثانول ($AlCl_3$ 2%) ، يحضن المزيج لمدة 30 دقيقة في الظلام و في درجة حرارة الغرفة، ثم نقيس الإمتصاصية الضوئية لكل تركيز بواسطة جهاز مطيافية الأشعة UV-Visible عند الطول الموجي $\lambda_{max}=430 nm$ [69].

كما أخذنا لكل مستخلص عضوي تركيز معين ونعامله بنفس الطريقة التي عومل بها الروتين مع تكرار التجربة ثلاث مرات لكل عينة .



الشكل (15.11): المنحنى القياسي للروتين (Rutine) لإختبار TFC.

6.4.11. الفاعلية البيولوجية :

تعدّ الأنشطة البيولوجية لمركبات الأيض الثانوية أحد المؤشرات الهامة على فاعلية هذه المركبات، حيث تُساهم في توضيح إمكانيات استخدامها في المجالات الطبية والصيدلانية. كما تكمن أهميتها في قدرتها على الكشف عن الخصائص الحيوية للنباتات، مما يُساعد في استغلالها كمصادر طبيعية للعلاج والوقاية من الأمراض. وتوجد عدة طرق لدراسة النشاط البيولوجي للنباتات، من أبرزها : نشاط المضاد للأوكسدة ، النشاط المضاد للبكتيريا ، النشاط مضاد لمرض السكري الخ .

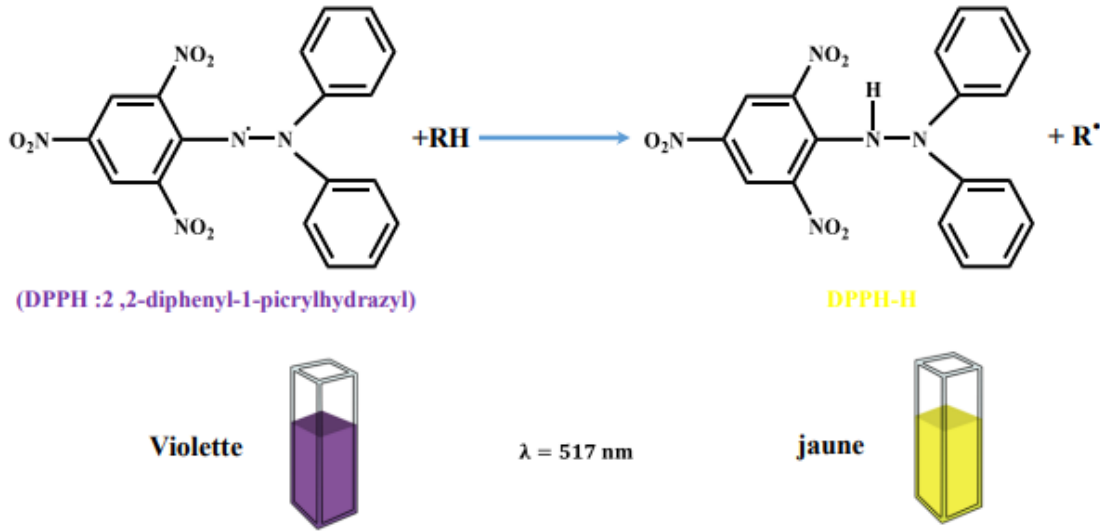
وفي إطار هذه الدراسة، ومن أجل تقييم الأنشطة البيولوجية في المختبر لمستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma* (Forsk) و *Helianthemum* (L.) pers, تم إجراء عدد من الإختبارات الحيوية التي تهدف إلى الكشف عن الفاعلية البيولوجية للمستخلصات. وقد شملت هذه الفاعليات مايلي: الفاعلية المضادة للأوكسدة من خلال تطبيق ثلاث طرق كيميائية (إختبار DPPH, إختبار TAC, إختبار FRAP) وطريقة كهروكيميائية (الفولتامترية الحلقي)، الفاعلية المضادة للبكتيريا ، الفاعلية المضادة للإنزيمات المرتبطة بمرض السكري ، الفاعلية المضادة للإلتهابات.

1.6.4.11. الفاعلية المضادة للأوكسدة :

1.1.6.4.11. الطرق الكيميائية :

❖ إختبار (الجدور الحرة DPPH):

يتم إجراء إختبار DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) لتقييم القدرة المضادة للأوكسدة للمركبات التي تحتوي على مجموعات وظيفية قادرة على منح الإلكترونات أو ذرات الهيدروجين مثل SH- و NH- و OH-. وتعتمد هذه الطريقة على اختزال الجذر الحر DPPH[•]، وهو مركب مستقر ذو لون بنفسجي غامق، إلى الشكل غير الجذري DPPH-H، ذو اللون الأصفر [70] (الشكل 16.11) وذلك في درجة حرارة الغرفة .



الشكل (16.II): آلية تثبيط الجذر الحر DPPH^{*} بواسطة مضادات الأكسدة^[71].

• تحضير المحاليل :

نقوم بتحضير سلسلة من تراكيز الممددة من التركيز الأم لكل مستخلص ، ونضع في أنابيب اختبار 1ml من كل تركيز مع 1ml من DPPH (0.1Mm) المذاب في الميثانول، تُرجَّ الأنابيب جيداً ليتجانس المحلول، وتُوضع في الظلام عند درجة حرارة الغرفة لمدة 30 دقيقة. ثم يتم قياس الإمتصاصية طيفياً عند 517 نانومتر مع تكرار العملية ثلاث مرات لكل عينة^[70]. كما تم تقدير فاعلية حمض الأسكوربيك كشاهد مرجعي، وذلك بتحضير سلسلة من التراكيز المختلفة انطلاقاً من التركيز الأم، ومعاملته بنفس الطريقة التي عوملت بها المستخلصات.

ولحساب النسبة المئوية لتثبيط الجذر الحر DPPH^{*} نستخدم العلاقة التالية :

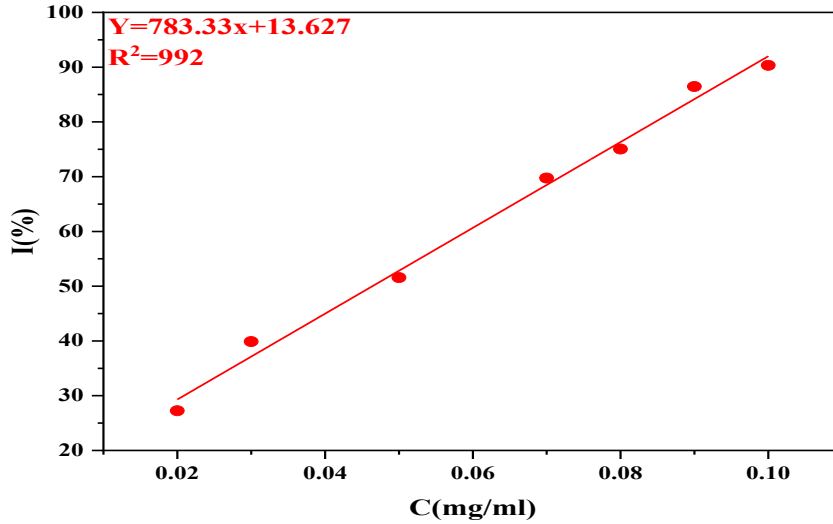
$$I\% = ((A_0 - A_S) / A_0) * 100 \quad (2)$$

حيث :

I% : النسبة المئوية لتثبيط جذر DPPH .

A₀ : الإمتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلصات النباتية بعد مرور 30 min.

A_S : الإمتصاصية الضوئية للجذر الحر DPPH في وجود المستخلصات النباتية بعد مرور 30 min.



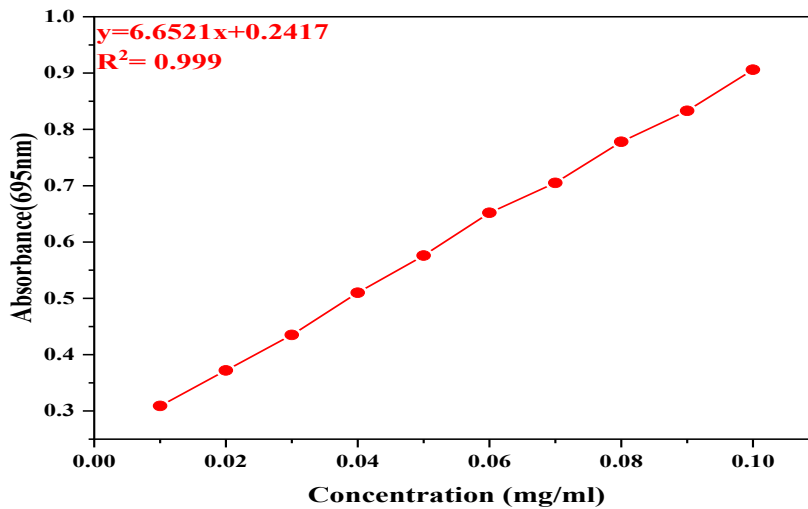
الشكل (17.11): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH[•] لحمض الأسكوربيك.

❖ إختبار مولبيدات الفوسفات (TAC) :

يتم تقييم القدرة الكلية لمضادات الأكسدة للعينات بواسطة طريقة الفسفومولبيديوم [72]. والتي تعتمد على إرجاع المولبيديوم Mo (VI) الموجودة في شكل أيونات مولبيدات MoO_4^{2-} إلى أيونات المولبيديوم Mo(V) ذات الشكل الأيوني MoO^{2+} وذلك في وجود المستخلص لتكوين مركب فسفومولبيديوم الأخضر (Mo (V)) في الوسط الحمضي [73].

● تحضير المحاليل :

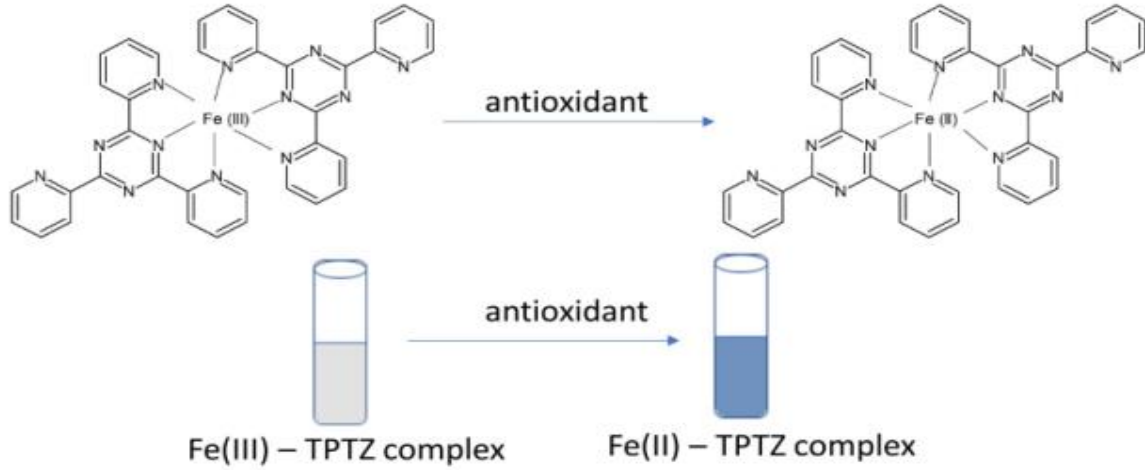
نقوم بأخذ 1ml من كل عينة ممددة بتركيز 1mg/ml ويضاف إليها 3ml من كاشف المولبيدات (0.6M) H_2SO_4 ، NaH_2PO_4 (28mM) ومولبيدات الأمونيوم (4mM). يتم تحضين الخليط في حمام مائي عند 95 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة. وبعد التبريد في درجة حرارة الغرفة، يتم قياس الإمتصاصية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية المرئية، عند طول موجي 695 نانومتر ، يستخدم حمض الغاليك كشاهد مرجعي [73].



الشكل (18.11): المنحنى القياسي لحمض الغاليك (GA) لإختبار TAC.

❖ القدرة الإرجاعية للحديد (FRAP):

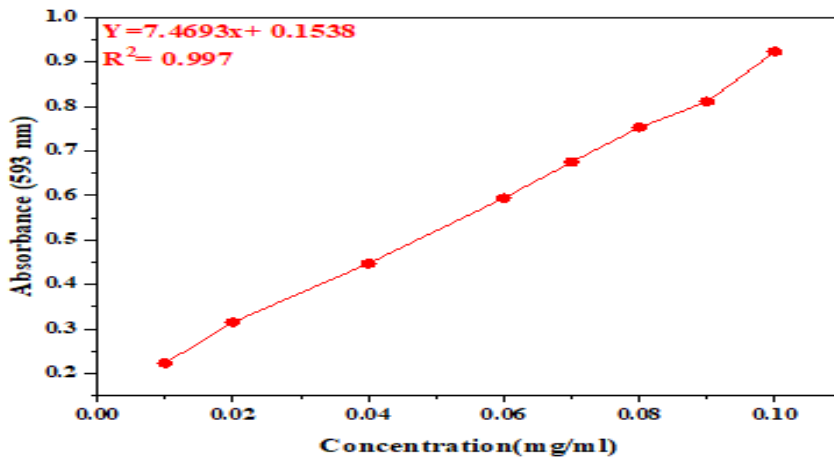
يعتمد اختبار FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) على مبدأ قدرة مضادات الأكسدة الموجودة في العينة على اختزال معقد الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) المرتبط بـ TPTZ (2,4,6-tripyridyl-s-triazine) إلى شكله الشائبي (Fe^{+2})، مكونًا معقدًا ملونًا ذا لون أزرق داكن (Fe^{+2} -TPTZ). يتم إجراء التفاعل عند درجة حموضة منخفضة ($pH = 3.6$) للحفاظ على ذوبانية الحديد ومنع ترسيبه [74].



الشكل (19.II): رسم تخطيطي للقدرة الإرجاعية للحديد FRAP [75].

● تحضير المحاليل :

نقوم بأخذ 1ml من كل عينة ممددة بتركيز 1mg/ml ويضاف إليها 2ml من كاشف FRAP المحضر عن طريق خلط ml 25 من محلول منظم خلات (3ml ، pH=3.6)، 2.5 ml من TPTZ (10mM) المذاب في حمض الهيدروكلوريك (40Mm)، 2.5ml من كلوريد الحديدريك (20mM) ($FeCl_3$)، و 3ml من الماء المقطر. يُترك المحلول لمدة 30 دقيقة عند 37 درجة مئوية، فتتحصل على اللون البنفسجي. تُقاس الإمتصاصية عند 593 نانومتر بجهاز (UV-Visible). يُستخدم حمض الغاليك كشاهد مرجعي [76].



الشكل (20.II): المنحنى القياسي لحمض الأسكوربيك (AA) لإختبار FRAP.

II.2.1.6.4. الطريقة الكهروكيميائية :

❖ الطريقة الفولتامترية الحلقية :

تم إجراء الدراسة الكهروكيميائية باستخدام جهاز (SAS) Potentiostat/Galvanostat/ZRA (للتحليل الكهروكيميائي) المرتبط بخلية كهروكيميائية ذات سعة 25 ml ، تتكون من قطب عمل من الكربون الزجاجي ، وقطب مضاد من سلك بلاتين ، بالإضافة إلى قطب مرجعي من نوع الكالومال المشبع (Hg/Hg₂ , Cl₂/KCl) ، تمت التجربة في وجود محلول موفي (Buffer solution) بدرجة حموضة pH = 7 ، مع إضافة كلوريد البوتاسيوم (KCl) ككهروليت مساعد لضمان التوصيلية الكهربائية. تم تسجيل المنحنيات الفولتامترية الحلقية ضمن مجال كموي محصور بين 300 و +1200mV وبسرعة مسح ثابتة قدرها 100 mVs⁻¹ ، وإستخدام حمض الغاليك كشاهد مرجعي في حساب القدرة المضادة للأوكسدة لمستخلصات العينات المدروسة لنباتي *Cutandia Helianthemum Lippi (L)Pers* و *dichotoma (Forsk.)* [77].

II.2.6.4. الفاعلية المضادة للبكتيريا :

II.1.2.6.4. طريقة الإنتشار على الأقراص :

يُعد إختبار إنتشار الأقراص (Disk Diffusion Test) أحد الطرق النوعية الشائعة لتقييم فاعلية العوامل المضادة للبكتيريا، حيث يعتمد على قدرة المادة المختبرة على الإنتشار داخل الأطباق البترية الملقحة بالعزلات البكتيرية [78].

II.2.2.6.4. السلالات البكتيرية المدروسة :

تم إختبار الفعالية المضادة للبكتيريا بإستعمال طريقة الإنتشار والتي أجريت على أربع سلالات بكتيرية (موجبة وسالبة الغرام) كما هو موضح في الجدول (4.II):

الجدول (4.II): السلالات البكتيرية المختبرة.

البكتيريا المدروسة	المرجع	طبيعة الجدار الخلوي
<i>E.Coli</i>	ATCC-35218	غرام سليبي
<i>S.aureus</i>	ATCC-6538	غرام ايجابي
<i>P.aeruginosa</i>	ATCC-9027	غرام سليبي
<i>K.pneumoniae</i>	ATCC-13886	غرام سليبي

II.3.2.6.4. طريقة العمل :

❖ تحضير المستخلصات :

تم تحضير محلول أم بإذابة 10mg من كل مستخلص في 1ml من المذيب DMSO للحصول على تركيز 10 mg/ml ومنه قمنا بتحضير التراكيز المخففة 5 mg/ml و 1mg/ml.

❖ تحضير وسط الزرع :

يتم إذابة وسط (Muller-Hinton) في درجة حرارة 120°C بجهاز التعقيم (Autoclave). بعد ذلك يتم سكب 20ml منه في علب بتري معقمة، ثم يترك إلى أن يتصلب .

❖ تنشيط البكتيريا:

بواسطة ماصة بلاستيكية تأخذ مستعمرة أو مستعمرتين من البكتيريا المفعلة ووضعها في أنبوب اختبار يحتوي على 10ml من الماء الفيزيولوجي المعقم ، يرج الأنبوب جيدا للحصول على المعلق متجانس يستخدم بعد مرور 15 دقيقة من تحضيره .

❖ زرع الأوساط البكتيرية:

من أجل زراعة البكتيريا ، يتم غمس الماسح القطني في المعلق البكتيري ، ثم مسحه على كامل أوساط الزرع في علب بيتري مع إتجاه عقارب الساعة على شكل خطوط متلاصقة وتدوير الطبق بزوايا 60° في كل مرة.

❖ تحضير الأقراص :

يتم تعقيم أقراص صغيرة بقطر 6 mm من ورق الترشيح (Whatman 3) في فرن عند درجة حرارة 120°C ، بعد ذلك يتم إشباعها ب 10 ml من المحاليل المتزايدة لكل مستخلص وذلك قبل وضعها في الوسط الزراعي .

❖ وضع الأقراص وعملية الحضانة :

تأخذ الأقراص المشبعة بواسطة ملقط معقم وتوضع على السطح الجيلوزي داخل علب بتري المحضرة سابقا بشكل دائري لمدة 20 دقيقة، بعد ذلك توضع الأطباق بشكل مقلوب في الحاضنة عند درجة حرارة 37°C لمدة 24 ساعة. تتم القراءة بقياس قطر دائرة التثبيط بالمليمتر .

❖ قراء النتائج :

تتم القراءة بقياس قطر دائرة التثبيط للبكتيريا بالمليمتر . حيث تصنف حساسية البكتيريا حسب قطر التثبيط إلى : منعدمة ، محدودة ، متوسطة ، جد حساسة للبكتيريا كما هو موضح في الجدول (5.II) :

الجدول (5.II):حساسية البكتيريا .

حساسية البكتيريا	قطر دائرة التثبيط (mm)
منعدمة	أقل من 8 mm
محدودة	بين 8 mm و 14 mm
متوسطة	بين 14 mm و 20 mm
جد حساسة	أكبر من 20 mm

3.6.4.II الفاعلية المضادة للسكري :

يتم تقييم النشاط المضاد لمرض السكري لمستخلصات نباتي *Cutandia* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* وفقا لأحد الأساليب الهامة المعتمدة على تثبيط إمتصاص الغلوكوز . وذلك عن طريق تثبيط الإنزيمات *dichotoma Forsk*

الهاضمة المسؤولة عن التحلل المائي للكربوهيدرات إلى أجزاء صغيرة قابلة للإمتصاص ونذكر أهمها : طريقة التأثير المثبط لـ α - amylase.

1.3.6.4.II. طريقة α - amylase :

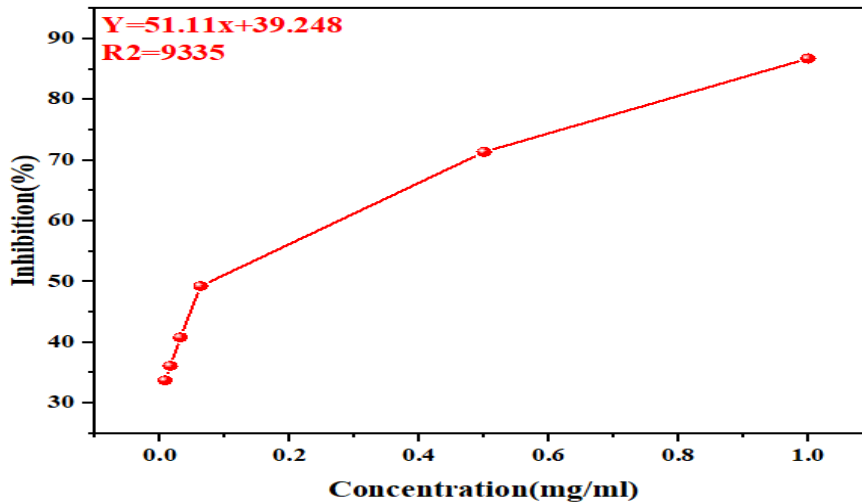
• تحضير المحاليل :

وفقاً لطريقة (Jeremiah 2018) ، تم تحديد القوة المثبطة للمستخلصات النباتية على نشاط α - amylase في أنابيب اختبار جافة يتم إضافة 10 μ l من α - amylase إلى 30 ml من عينات الإستخلاص التي تم تخفيفها مسبقاً في محلول فوسفات. يتم تحضين خليط التفاعل عند 37 °C لمدة 10 دقائق. بعد ذلك ، يتم إضافة محلول النشا بنسبة 2 % (40 μ l) إلى كل أنبوب ، ترج الأنابيب جيداً ثم تحضن عند 37 °C لمدة 30 دقيقة ، وذلك قبل إضافة 20 μ l من حمض الهيدروكلوريك (HCl, 1M) و 75 μ l من كاشف اليود إلى كل أنبوب. تم تحديد الإمتصاصية عند 580 نانومتر بإستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [79]. ثم حساب النسبة المئوية للتثبيط بإستخدام المعادلة :

$$I(\%) = ((A-B)/A) \times 100 \quad (3)$$

A : إمتصاصية الشاهد (نشاط الإنزيم)

B : إمتصاصية العينة .



الشكل (21.II): منحنى نسبة التثبيط السكري للمركب القياسي أكاربوز.

4.6.4.II. الفاعلية المضادة للإلتهابات :

• تحضير المحاليل :

وفقاً لطريقة (Gheraissa 2022) ، تم تحديد القوة المثبطة للمستخلصات النباتية على نشاط تمسخ البروتين .في أنابيب اختبار جافة يتم خلط 1ml من بياض البيض (5%) مع 1ml من المستخلصات العضوية المخففة بتركيزات مختلفة و 20 μ g/ml من حمض الهيدروكلوريك (1N) ، تحضن عند 27°C لمدة 15 دقيقة ثم ، ثم يتم تسخينها في حمام مائي لمدة 10 دقائق عند 70 درجة مئوية . نتركها تبرد ثم نقرأ الإمتصاصية عند 660 نانومتر. يستخدم الأسبرين كشاهد مرجعي [80].

تم التعبير عن النتائج كقيم محسوبة على النحو التالي :

$$I(\%) = ((A-B)/A) \times 100 \quad (4)$$

A : إمتصاصية الشاهد

B : إمتصاصية العينة .

5.II. النتائج والمناقشة :

1.5.II. نتائج الكشف الكيميائي :

نتائج الإختبارات الفيتوكيميائية الأولية للكشف عن بعض مركبات الأيض الثانوي للنباتين *Cutandia dichotoma* و *Forsk* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* , يمكن تلخيصها في الجدول (6.II) التالي :

الجدول (6.II): نتائج الكشف الكيميائي للمركبات الفعالة في نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* .

<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>	المركبات الفعالة
+	+	القلويدات
+	+	الفينولات
+	+	الفلافونيدات
+	+	الصابونيات
+	+	العفصيات
+	+	الستيروولات والتربينات الثلاثية
+	+	السكريدات
+	+	الكومارينات
-	-	الزيوت الطيارة

(+) تواجد المادة الفعالة

(-) غياب المادة الفعالة

أظهرت نتائج الفحص الكيميائي عن المركبات والمجاميع الفعالة في نباتي *Cutandia dichotoma Forsk* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* على ثراءهما بمعظم مواد الأيض الثانوي المتمثلة في: القلويدات، الفينولات، الفلافونيدات، الصابونيات، العفصيات، الستيروولات والتربينات الثلاثية، السكريدات، الكومارينات وفي حين غياب الزيوت الطيارة في كلاهما .

تتوافق النتائج المتحصل عليها مع نتائج الدراسة التي أجرتها Ibtissam Laib ومعاونوها (2022) على الجزء الهوائي لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* والتي أثبتت وجود الفينولات ، الفلافونيدات ، القلويدات ، الصابونيات ، الستيرويدات والترينينات الثلاثية ، أنثوسيانين [81] وكذلك مع الدراسة التي قام بها Sami AlSabri ومعاونوه (2013) على نفس النبات، والتي أفصحت على وجود مجموعة من المركبات النشطة : كالفينولات ، الفلافونيدات ، السكريات الحرة ، الجلوكوسيدات البسيطة وغياب كل من الترینينات والقلويدات [82].

تلعب المستقبلات الثانوية النباتية دوراً مهماً في جميع العمليات الحيوية، حيث تُستخدم على نطاق واسع في الطب لعلاج مشاكل القلق، التوتر، وتُعرف بفعاليتها كمضادات للأكسدة وللإلتهابات (إلتهاب المعدة والمرئ، إلتهاب الحلق... الخ) ، كما تساهم في الوقاية من العديد من الأمراض، مثل الصداع النصفي، وأمراض القلب والأوعية الدموية، وبعض أنواع السرطان، بالإضافة إلى البواسير والإسهال [83].

II.2.5. الخصاص الفيزيائية :

تم تقدير الخصاص الفيزيائية لمستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma Forsk* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* في الجدول (7.II) .

الجدول (7.II): الخصاص الفيزيائية.

المستخلص المائي النباتات المدروسة		الخصائص الفيزيائية
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>	
6.40	5.88	ال pH عند 20° C
2.133	1.966	الناقلية ms/cm عند 15.1°C

وفقاً للجدول (7.II)، تم قياس قيم كل من الأس الهيدروجيني والناقلية الكهربائية لمستخلصي نباتي *Helianthemum Lippi* و *Cutandia dichotoma Forsk* و *(L)Pers*. حيث بلغت قيمة الأس الهيدروجيني لمستخلص *Helianthemum Lippi (L)Pers* عند درجة حرارة 20°C حوالي 5.88، ما يدل على وسط ذي طبيعة حمضية نسبية، في حين بلغت قيمة pH لمستخلص *Cutandia dichotoma Forsk* عند نفس درجة الحرارة حوالي 6.40، وهو ما يشير إلى وسط أقل حموضة وأقرب إلى التعادل. أما فيما يخص الناقلية الكهربائية، فقد سُجلت قيمة قدرها 1.966 ms/cm لمستخلص *Helianthemum Lippi (L)Pers*، مقابل 2.133 ms/cm لمستخلص *Cutandia dichotoma Forsk*. هذه النتائج توضح أن مستخلص *Cutandia dichotoma Forsk* يحتوي على تركيز أعلى من الأيونات الذائبة مقارنةً بـ *Helianthemum Lippi (L)Pers*، مما يعكس

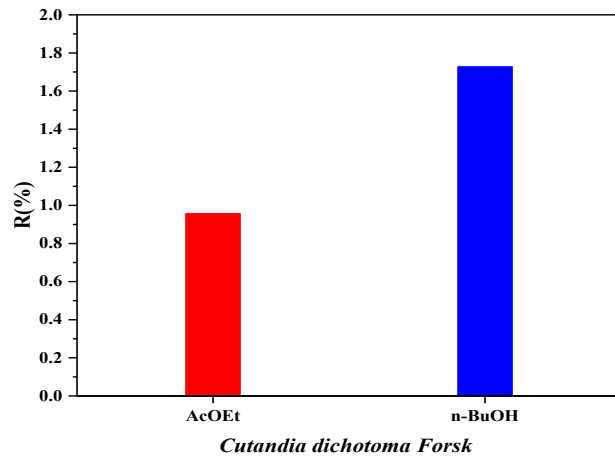
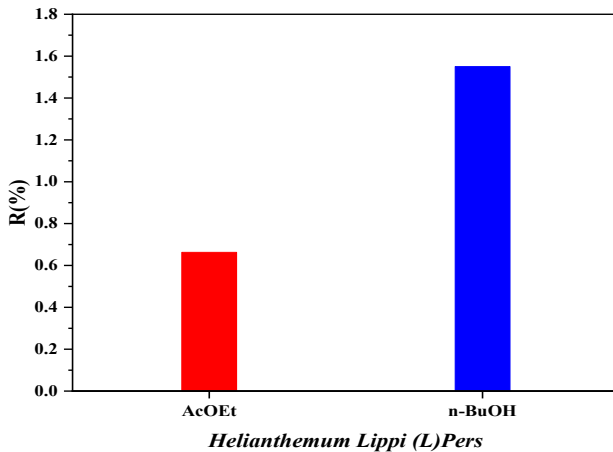
اختلافًا في تركيبتهما الكيميائية، لا سيما فيما يتعلق بالأملاح والمعادن أو المركبات القابلة للتأين، وهو ما قد يؤثر على خصائصهما البيولوجية.

3.5.II. مردود الاستخلاص :

تم تقدير مردود الإستخلاص لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* وفقا للعلاقة رقم (1). والنتائج مدونة في الجدول (8.II).

الجدول (8.II): مردود الإستخلاص .

<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>		<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>		الأطوار	النظام
R%	m(g)	R%	m(g)		
0.957	0.194	0.663	0.1326	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
1.728	0.346	1.55	0.31	n-BuOH	



الشكل (22.II): قيم مردود الإستخلاص لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و

Cutandia dichotoma Forsk

من النتائج المدونة في الجدول (8.II) والشكل (22.II) نلاحظ وجود إختلاف في مردود الإستخلاص باختلاف نوع المذيب المستخدم في نظام الإستخلاص (EtOH/H₂O) وذلك لنباتي *Helianthemum Lippi Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*، حيث أظهرت مستخلصات البوتانول أعلى نسب مردود حيث بلغت 1.728% لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* و 1.55% لنبات *Helianthemum Lippi Pers*. في المقابل سجلت مستخلصات أسيتات الإيثيل أقل مردود استخلاص، بقيم قدرها 0.663 %، 0.957% على الترتيب .

ويُعزى هذا الإختلاف في قيم مردود الإستخلاص إلى خصائص من حيث القطبية ودرجة الغليان، بالإضافة إلى التركيب الفيزيوكيميائي للنبات، والطبيعة الكيميائية للمركبات الفعالة وكمياتها الموجودة فيه.

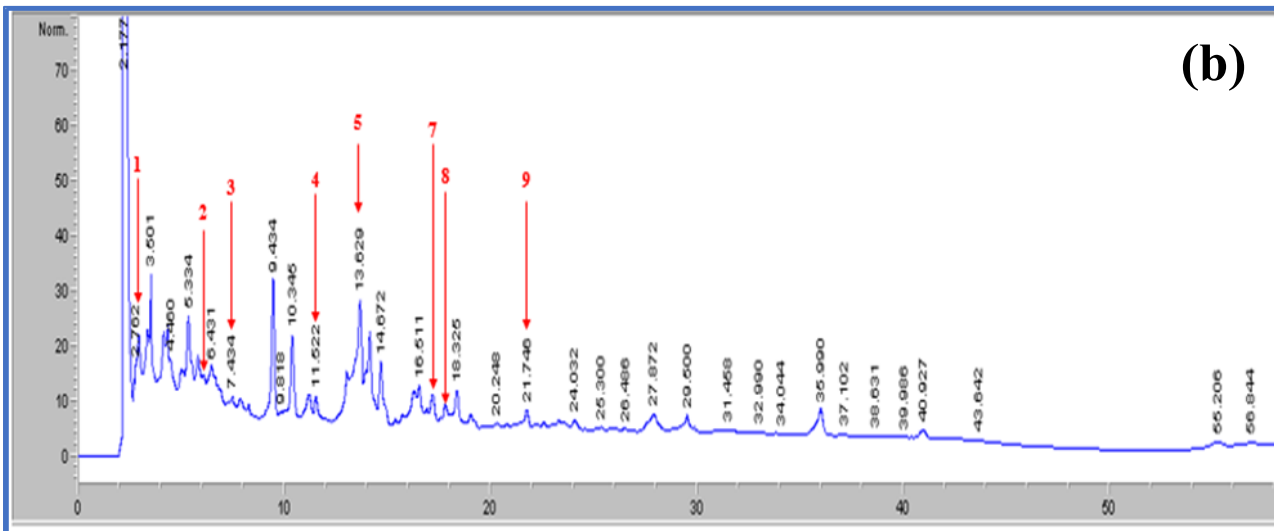
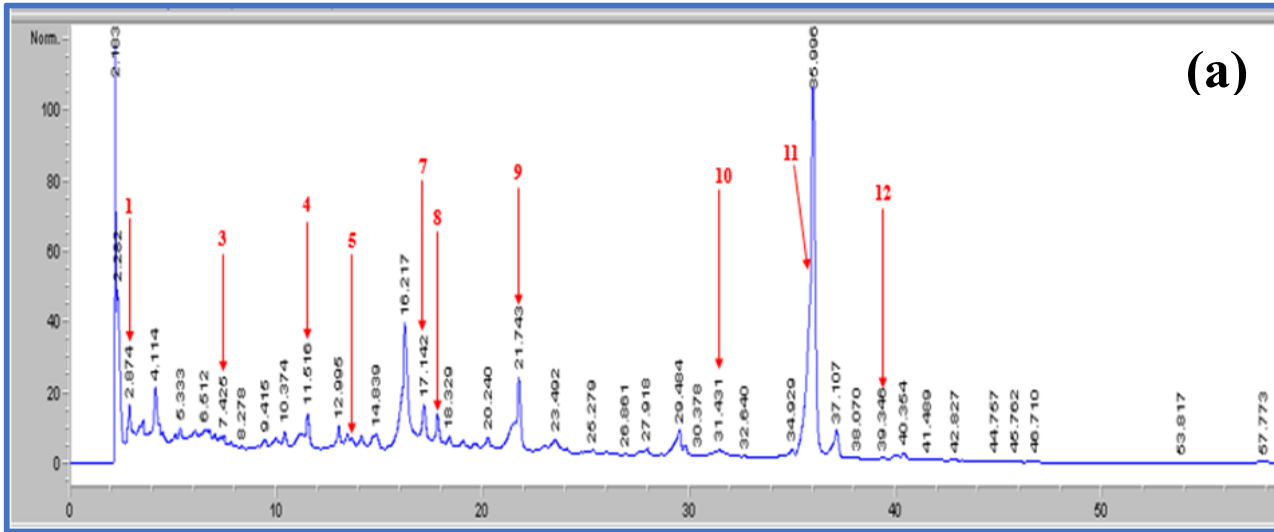
تباين المناطق والظروف البيئية التي ينمو فيها النبات يؤثر بشكل كبير على مردود الاستخلاص النباتي، وذلك نتيجة لاختلاف العوامل البيئية مثل درجة الحرارة، الرطوبة، الإضاءة، وطبيعة التربة، والتي تلعب دورًا أساسيًا في نمو النبات وتركيبه الكيميائي. كما تُعزى كفاءة الاستخلاص أيضًا إلى درجة التجاذب بين المذيب والمركبات المستخلصة، وذلك تبعًا لقطبية المذيب وخصائصه الفيزيائية، ويعتبر استخدام المذيبات المختلطة (المائية-الكحولية) من الأساليب الفعالة التي تعزز من قدرة المذيب على جذب مجموعة أوسع من المركبات، مما يُسهّل استخلاص المواد الكيميائية القابلة للذوبان في الماء و/أو في المذيبات العضوية [84].

4.5.II. التقدير النوعي والكمي للمركبات الفينولية بواسطة جهاز كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC:

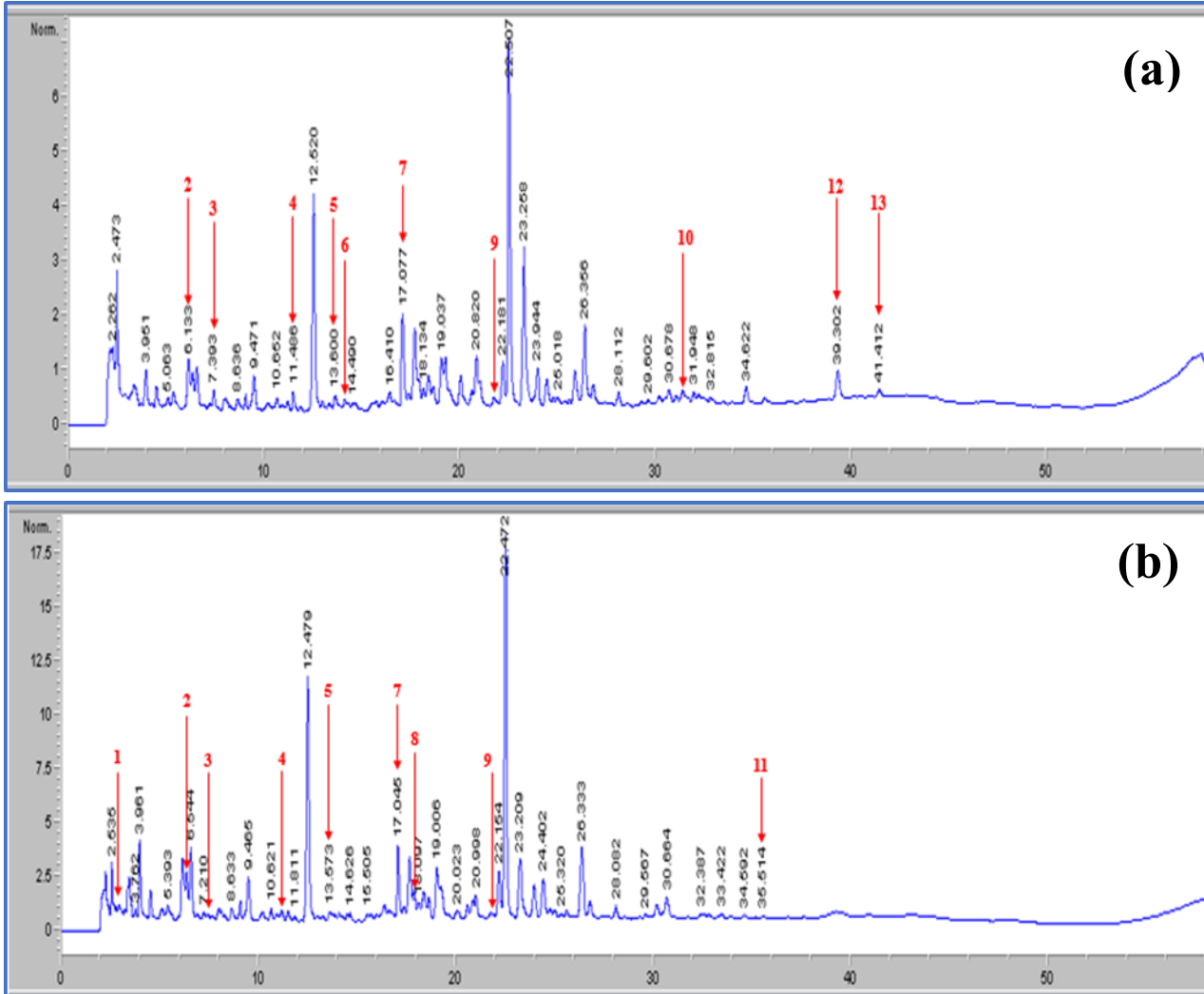
تم تحديد المركبات الفينولية الموجودة في مستخلصي أسيتات الإيثيل والبوليتانول لنباتي *Helianthemum Lippi (L) Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* وذلك من خلال المقارنة المباشرة لأزمته مكوئها مع تلك الخاصة بالمركبات المرجعية.

الجدول (9.II): معطيات كروماتوغرام المحلول القياسي .

رقم الذروة	المركبات القياسية (µg/ml)	زمن الإحتجاز (min)
1	Gallic Acid	2.8
2	Chloregenic Acid	6.1
3	Caffeic Acid	7.39
4	P -coumaric Acid	11.48
5	Trans ferulic Acid	13.6
6	sinapic acid	14.27
7	Verbascoside	17.07
8	Coumarin	17.79
9	Isorhamnetin 3- o rutinoside (Narcissin)	21.7
10	Quercetin	31.37
11	Naringenin	35.52
12	Apigenin	39.3
13	Isorhamnetin	41.39



الشكل (23.11): كروماتوغرام مستخلصات نبات *Helianthemum Lippi (L) Pers* ، أسيتات الإيثيل (a) ،
البيوتانول (b).



الشكل (24.II): كروماتوغرام مستخلصات نبات *Cutandia dichotoma Forsk* ، أسيتات الإيثيل (a) ،
البوتانول (b).

من خلال نتائج الدراسة التحليلية بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L) Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* الشكلين (23.II) و (24.II) تبين ثراء هذه المستخلصات العضوية المدروسة، المتمثلة في أسيتات الإيثيل والبوتانول لأنواع مختلفة من المركبات النشطة البيولوجية وبكميات متفاوتة. حيث من خلال القمم المسجلة تم التعرف على ثلاث عشر (13) مركبا، كما هو موضح في الجدول (10.II).

الجدول (10.II): التقدير الكمي للمركبات الفينولية بواسطة HPLC .

النبات	المستخلصات العضوية			
	<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>		<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>	
المركبات القياسية (µg/ml)	AcOEt	n-BuOH	AcOEt	n-BuOH
Gallic Acid	ND	41.085	850.64	903.10
Chloregenic Acid	1.829	7.631	ND	32.081
Caffeic Acid	0.581	1.030	18.58	32.801
P -coumaric Acid	0.422	1.145	31.45	30.566
Trans ferulic Acid	0.462	0.677	11.35	81.87
sinapic acid	0.2	19.63	ND	ND
Verbascoside	9.817	2.462	203.881	107.36
Coumarin	ND	4.749	55.62	27.19
Isorhamnetin 3- o rutinoside (Narcissin)	1.821	ND	457.905	153.22
Quercetin	2.385	ND	8.477	ND
(Naringenin)	ND	2.08	1709.6	ND
Apigenin	1.33	ND	1.93	ND
Isorhamnetin	1.016	ND	ND	ND

كما أشار التحليل النوعي و الكمي بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) إلى أن نبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* كان أكثر ثراءً بالمركبات الفينولية مقارنة بنبات *Cutandia dichotoma Forsk* الجدول (10.II) حيث :

بالنسبة لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* :

من خلال مقارنة كروماتوغرام مستخلص أسيتات الإيثيل مع مستخلص البوتانول لوحظ إحتواء مستخلص خلات الإيثيل على تنوع كبير للمركبات الفينولية والفلافونيدية وبتراكيز أعلى نذكر منها (Naringenin بقيمة 1709.6µg/ml ، Narcissin ، 457.905 µg/ml ، Gallic Acid ، 850.64 µg/ml و Verbascoside 203.881 µg/ml) .

بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* :

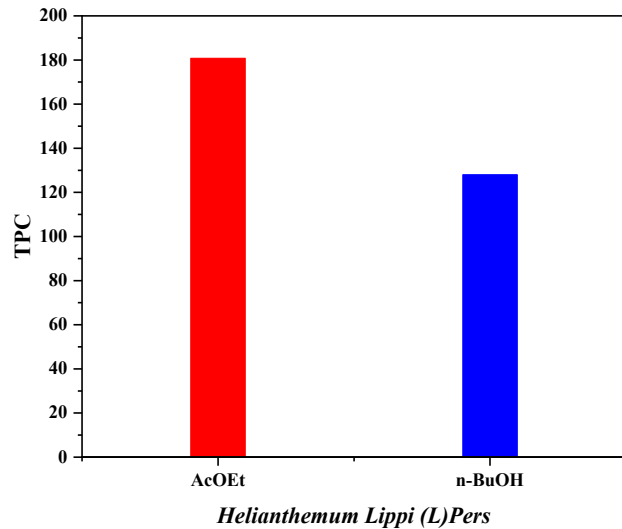
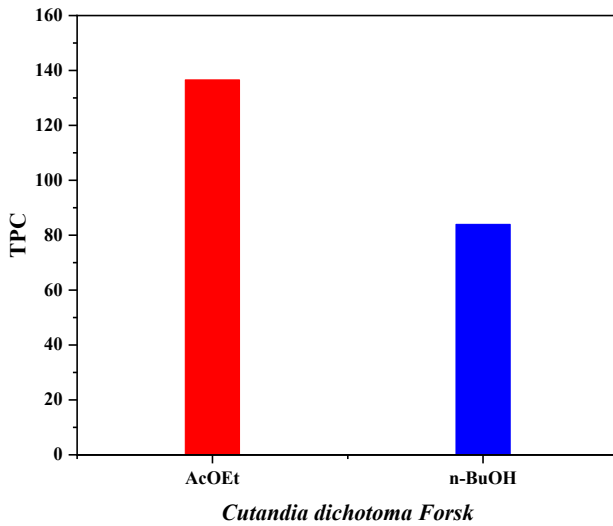
من خلال مقارنة كروماتوغرام مستخلص أسيتات الإيثيل مع مستخلص البوتانول لوحظ إحتواء مستخلص خلات الإيثيل على تنوع كبير من المركبات الفينولية والفلافونيدية وبتراكيز معتبرة نذكر منها (Quercetin بقيمة 2.385 µg/ml ، Apigenin ، 1.33µg/ml و Isorhamnetin 1.016µg/ml) .

5.5.II. تقدير كمية الفينولات الكلية (TPC) :

من خلال منحنى المعايرة لحمض الغاليك , وبناءً على قيم الإمتصاص للمستخلصات النباتية لنباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* ، تم حساب كمية الفينولات الكلية . النتائج المتحصل عليها تم تلخيصها في الجدول (11.II) .

الجدول (11.II): كمية الفينولات الكلية لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* .

النباتات المدروسة		الأطوار	النظام
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>		
TPC(mg GAE/g)	TPC(mg GAE/g)		
136.58 ±0.23	180.75±0.47	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
83.93±0.31	127.99±0.40	n-BuOH	



الشكل (25.II): المحتوى الفينولي لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* .

من خلال النتائج المدونة في الجدول (11.II) والموضحة في الشكل (25.II) تبين هناك إختلاف في المحتوى الفينولي الكلي لجميع مستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* . حيث سجل مستخلص

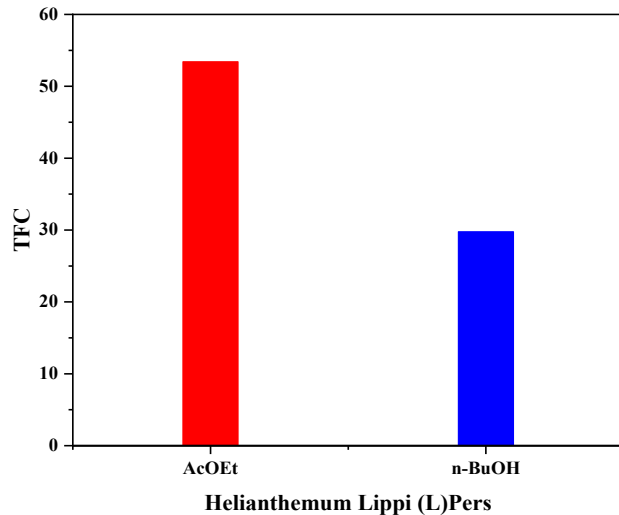
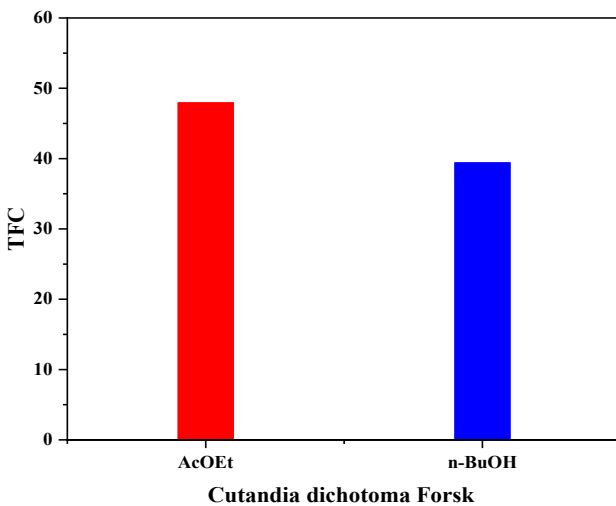
أسيئات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* أكبر كمية للفينولات الكلية والتي قدرت بقيمة GAE/g 180.75 ± 0.47 mg، في حين سجل مستخلص البوتانول كمية أقل والتي قدرت بـ 127.99 ± 0.40 mg GAE/g. أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل أيضا مستخلص خلاص الإيثيل أعلى محتوى فينولي كلي بقيمة قدرت بـ 136.58 ± 0.23 mg GAE/g يليه مستخلص البوتانول والذي سجل قيمة بلغت 83.93 ± 0.31 mg GAE/g.

II.6.5. تقدير كمية الفلافونيدات الكلية (TFC) :

من خلال منحى المعايرة للروتين، وبناءً على قيم الإمتصاص للمستخلصات النباتية لنباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*، تم حساب كمية الفلافونيدات الكلية. النتائج المتحصل عليها تم تلخيصها في الجدول (12.II).

الجدول (12.II): كمية الفلافونيدات الكلية لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*.

النباتات المدروسة		الأنظمة	النظام
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>		
TFC (mg RE/g)	TFC (mg RE/g)	الأطوار	
47.96 ± 0.03	53.41 ± 0.005	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
39.42 ± 0.1	29.76 ± 0.07	n-BuOH	



الشكل (26.II): المحتوى الفلافونيدي لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*.

من خلال النتائج المدونة في الجدول (12.II) والموضحة في الشكل (26.II) تبين هناك إختلاف في المحتوى الفلافونيدي الكلي لجميع مستخلصات نبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*. حيث سجل مستخلص أسيتات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* أكبر كمية للفلافونيدات الكلية والتي قدرت بقيمة RE/g 53.41 ± 0.005 mg، في حين سجل مستخلص البوتانول كمية أقل والتي قدرت بـ 29.76 ± 0.07 mg RE/g. أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل أيضا مستخلص خلات الإيثيل أعلى محتوى فلافونيدي كلي بقيمة قدرت بـ 47.96 ± 0.03 mg RE/g يليه مستخلص البوتانول والذي سجل قيمة بلغت 39.42 ± 0.1 mg RE/g.

7.5.II. الفاعلية المضادة للأكسدة

1.7.5.II. الطرق الكيميائية

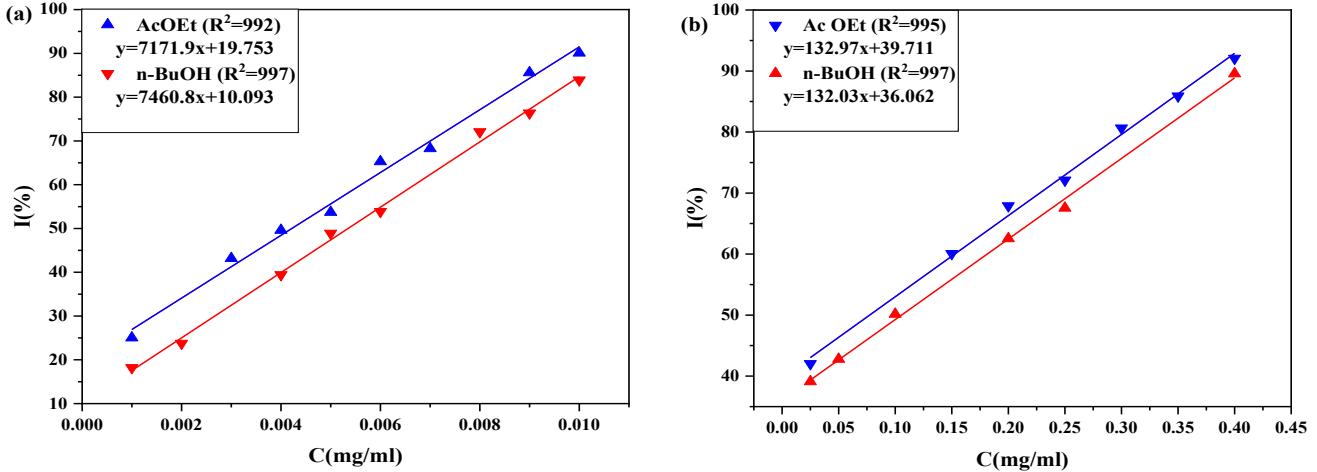
1.1.7.5.II. إختبار الجذور الحرة DPPH:

من خلال قيم الإمتصاصية المتحصل عليها للشاهد والمستخلصات النباتية، تم حساب نسبة تثبيط جذر DPPH* وفق العلاقة (3). وبناءً على المنحنيات البيانية لنسبة تثبيط جذر DPPH* بدلالة تركيز العينات المدروسة، يتم تحديد قدرة الفاعلية المضادة للأكسدة IC₅₀ والتي تعبر عن تركيز مضادات الأكسدة اللازمة لتثبيط % 50 من الجذور الحرة .

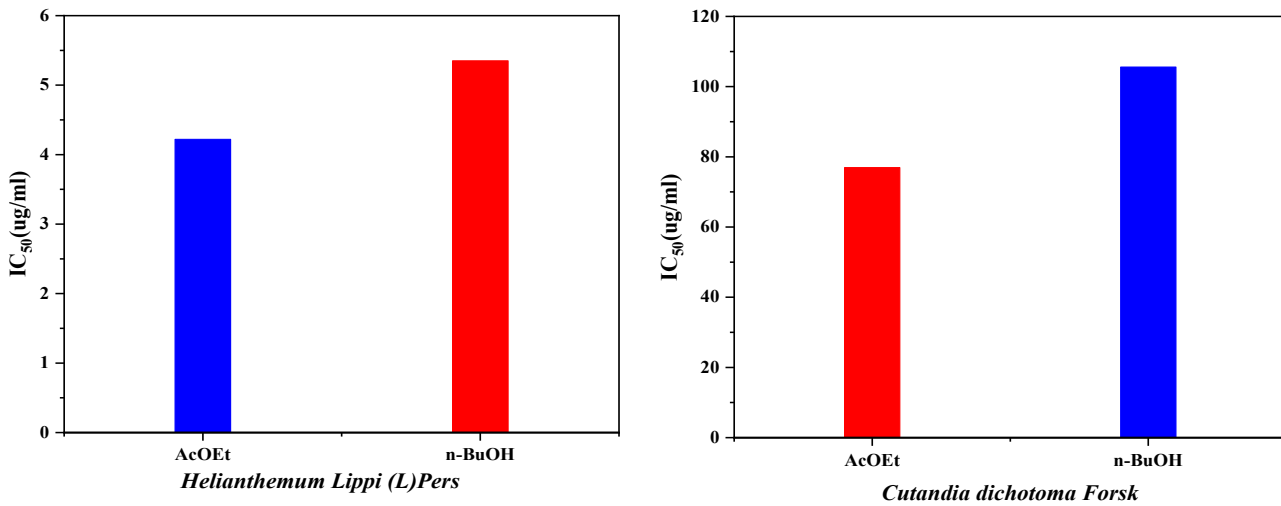
الجدول (13.II): قيم IC₅₀ لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma*

. Forsk

النباتات المدروسة		الأطوار	النظام	
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>			
IC ₅₀ (µg/ml)	IC ₅₀ (µg/ml)			
77.37±0.005	4.22±0.03	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)	
105.56±0.08	5.35±0.02	n-BuOH		
46.43±0.01		AA		



الشكل (27.ii): منحنى نسبة التثبيط جذر DPPH* لمستخلصات نباتي (a) *Helianthemum Lippi (L)Pers* و (b) *Cutandia dichotoma Forsk*.



الشكل (28.ii): أعمدة بيانية لقيم IC₅₀ لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*.

من خلال النتائج المدونة في الجدول (13.ii) لقيم IC₅₀ والموضحة في الشكلين (27.ii) و (28.ii) نلاحظ أن جميع مستخلصات أستيات الإيثيل واليوتانول لنباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* لها القدرة على إقتناص الجذر الحر DPPH*. وبالاعتماد على قيم IC₅₀ التي تقل بزيادة الفعالية المضادة للأوكسدة نلاحظ أن مستخلص أستيات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* تملك أكبر قدرة تثبيطية للجذر الحر DPPH* قدرت قيمة IC₅₀ بـ $4.22 \pm 0.03 \mu\text{g/ml}$ ، في حين سجل مستخلص اليوتانول قيمة أقل والتي قدرت بـ $5.35 \pm 0.02 \mu\text{g/ml}$.

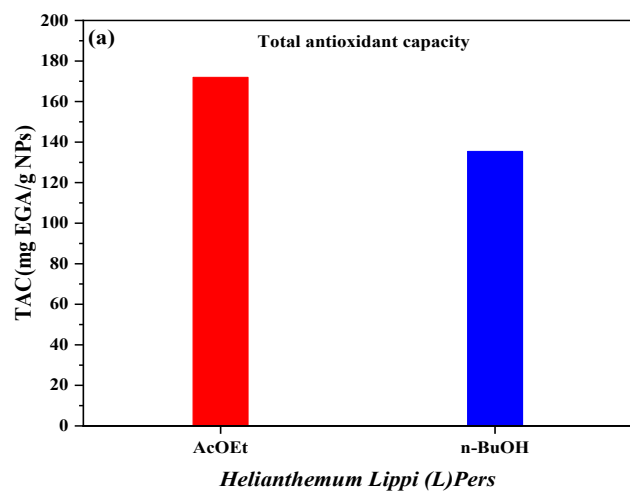
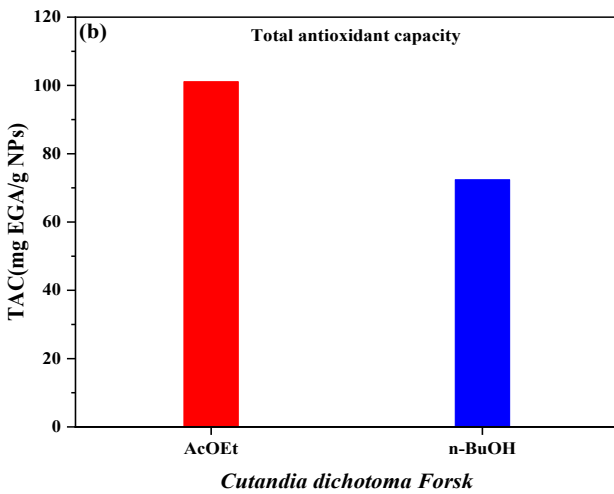
أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل أيضا مستخلص خلات الإيثيل أعلى قدرة تثبيطية للجذر الحر DPPH* بقيمة قدرت بـ $77.37 \pm 0.005 \text{ ug/ml}$ يليه مستخلص البوتانول والذي سجل قيمة بلغت $46.43 \pm 0.01 \text{ ug/ml}$. وهي فعالية تثبيطية قوية مقارنة بالشاهد المرجعي AA والذي سجل قيمة IC_{50} بـ 105.56 ± 0.08 . تُظهر مستخلصات أسيتات الإيثيل قدرة تثبيطية أعلى للجذر الحر DPPH* مقارنةً بمستخلصات البوتانول، ويعزى ذلك إلى احتوائها على نسب أعلى من المركبات الفينولية و الفلافونويدية ذات البنية الفعالة ، مما يعزز من قدرتها على تثبيط الجذور الحرة DPPH*^[85].

2.1.7.5.II. اختبار مولبيدات الفوسفات (TAC) :

تعكس القدرة الإجمالية لمضادات الأكسدة (TAC) قوة المركبات الموجودة في المستخلصات النباتية على اختزال أيون الموليبيدات Mo (VI) إلى أيون الموليبيدوم Mo(V) ، مما يؤدي إلى تكوين معقدات خضراء اللون^[86] ذات أقصى امتصاص عند طول موجي 695 نانومتر.

الجدول (14.II): قيم TAC لمستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* .
Forsk

النباتات المدروسة		الأطوار	النظام
<i>Cutandia dichotoma</i> Forsk	<i>Helianthemum Lippi</i> (L)Pers		
TAC	TAC	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
101.11±0.17	171.95±0.32	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
72.38±0.04	135.39±0.46	n-BuOH	



الشكل (29.II): مخطط يوضح قيم TAC لمستخلصات نباتي *Cutandia* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* .
Forsk

من خلال النتائج المدونة في الجدول (14.II) لقيم TAC والموضحة في الشكل (29.II) نلاحظ أن جميع مستخلصات أستيات الإيثيل واليوتانول لنباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* لها القدرة على إختزال شـوراد الموليبيدات (VI) Mo إلى أيونات الموليبيديوم (V) Mo. وبالإعتماد على قيم TAC التي تزداد بزيادة الفعالية المضادة للأكسدة نلاحظ أن مستخلص أستيات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* تملك أكبر قدرة إرجاعية قدرت قيمة TAC بـ $171.95 \pm 0.32 \text{ mg GAE/g}$ ، في حين سجل مستخلص البوتانول قيمة أقل والتي قدرت بـ $135.39 \pm 0.46 \text{ mg GAE/g}$.

أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل أيضا مستخلص خلات الإيثيل أعلى قدرة إرجاعية لشوراد الموليبيدات (VI) Mo بقيمة قدرت بـ $101.11 \pm 0.17 \text{ mg GAE/g}$ يليه مستخلص البوتانول والذي سجل قيمة بلغت $72.38 \pm 0.04 \text{ mg GAE/g}$.

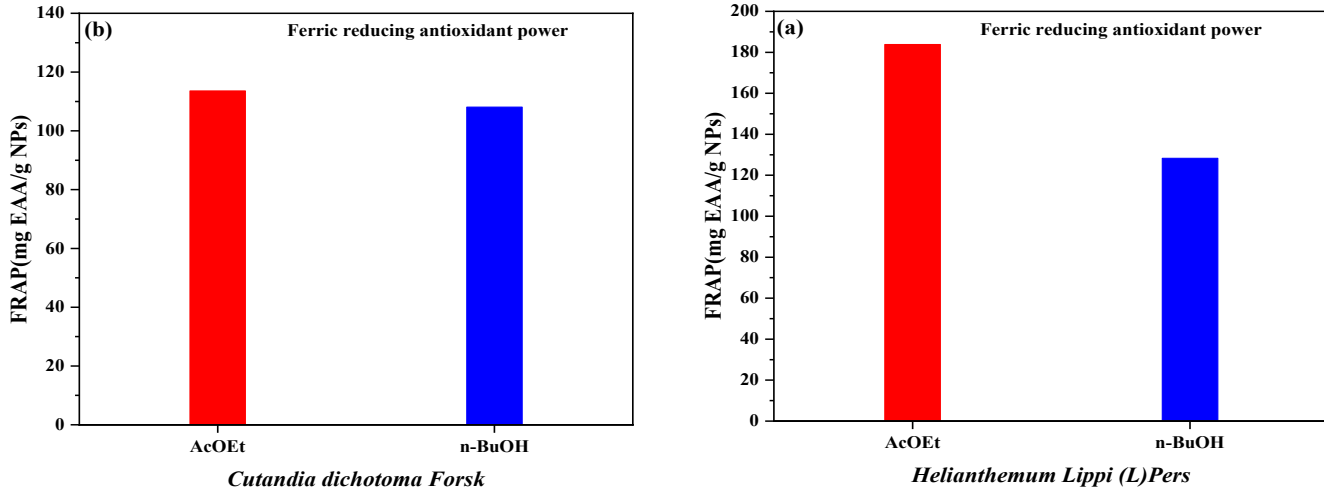
3.1.7.5.II. القدرة الإرجاعية للحديد (FRAP):

تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات النباتات المدروسة باستخدام طريقة FRAP، والتي تعتمد على قدرة المواد النشطة بيولوجيًا على منح الإلكترونات واختزال أيون الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) إلى أيون الحديد الثنائي (Fe^{+2}). والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (15.II).

الجدول (15.II): قيم FRAP لمستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma* و *Helianthemum Lippi (L)Pers*

. Forsk

النباتات المدروسة		الأطوار	النظام
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>		
FRAP	FRAP	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
113.58 ± 0.31	183.82 ± 0.71	n-BuOH	
108.09 ± 0.68	128.26 ± 0.85		



الشكل (30.II): مخطط يوضح قيم FRAP لمستخلصات نباتي *Cutandia* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* .
dichotoma Forsk

من خلال النتائج المدونة في الجدول (15.II) قيم FRAP والموضحة في الشكل (30.II) ، نلاحظ أن جميع مستخلصات أستيات الإيثيل والبيوتانول لنباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* أظهرت قدرة متفاوتة على اختزال أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) إلى أيونات الحديد الثنائي (Fe^{+2}). وبالإعتماد على قيم FRAP التي تزداد بزيادة الفعالية المضادة للأوكسدة نلاحظ أن مستخلص أستيات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L) Pers* تملك أكبر قدرة إرجاعية قدرت قيمة FRAP بـ 183.82 ± 0.71 mg AAE/g ، في حين سجل مستخلص البوتانول قيمة أقل والتي قدرت بـ 128.26 ± 0.85 mg AAE/g .

أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل أيضا مستخلص خلات الإيثيل أعلى قدرة إرجاعية لشوراد الحديد الثلاثي بقيمة قدرت بـ 113.58 ± 0.31 mg AAE/g يليه مستخلص البوتانول والذي سجل قيمة بلغت 108.09 ± 0.68 mg AAE/g .

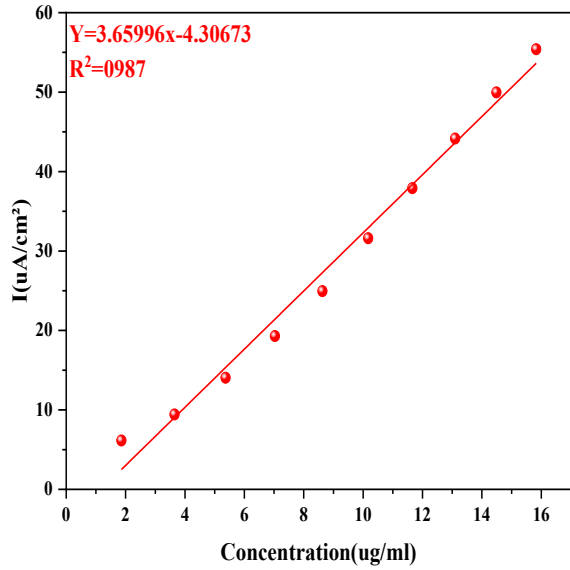
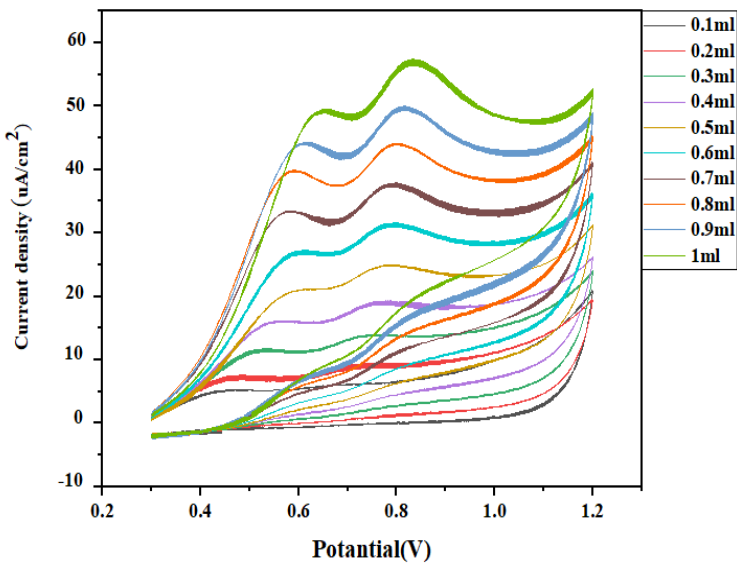
ويمكن تفسير القوة الإختزالية للمستخلصات النباتية بوجود مجموعات الهيدروكسيل في المركبات الفينولية، حيث تُعد هذه المجموعات مانحًا فعالًا للإلكترونات، مما يُمكنها من اختزال شاردة الحديد (Fe^{+3}) إلى الحديدوز (Fe^{+2}) [87].

II.2.7.5. الطريقة الكهروكيميائية :

❖ الطريقة الفولتامترية الحلقية :

بعد ضبط الشروط التجريبية المناسبة، تم الحصول على الفولتاغرام الحلقي لكل من حمض الغاليك والمستخلصات النباتية.

والنتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (31.II)، الشكل (32.II) ، والشكل (33.II).

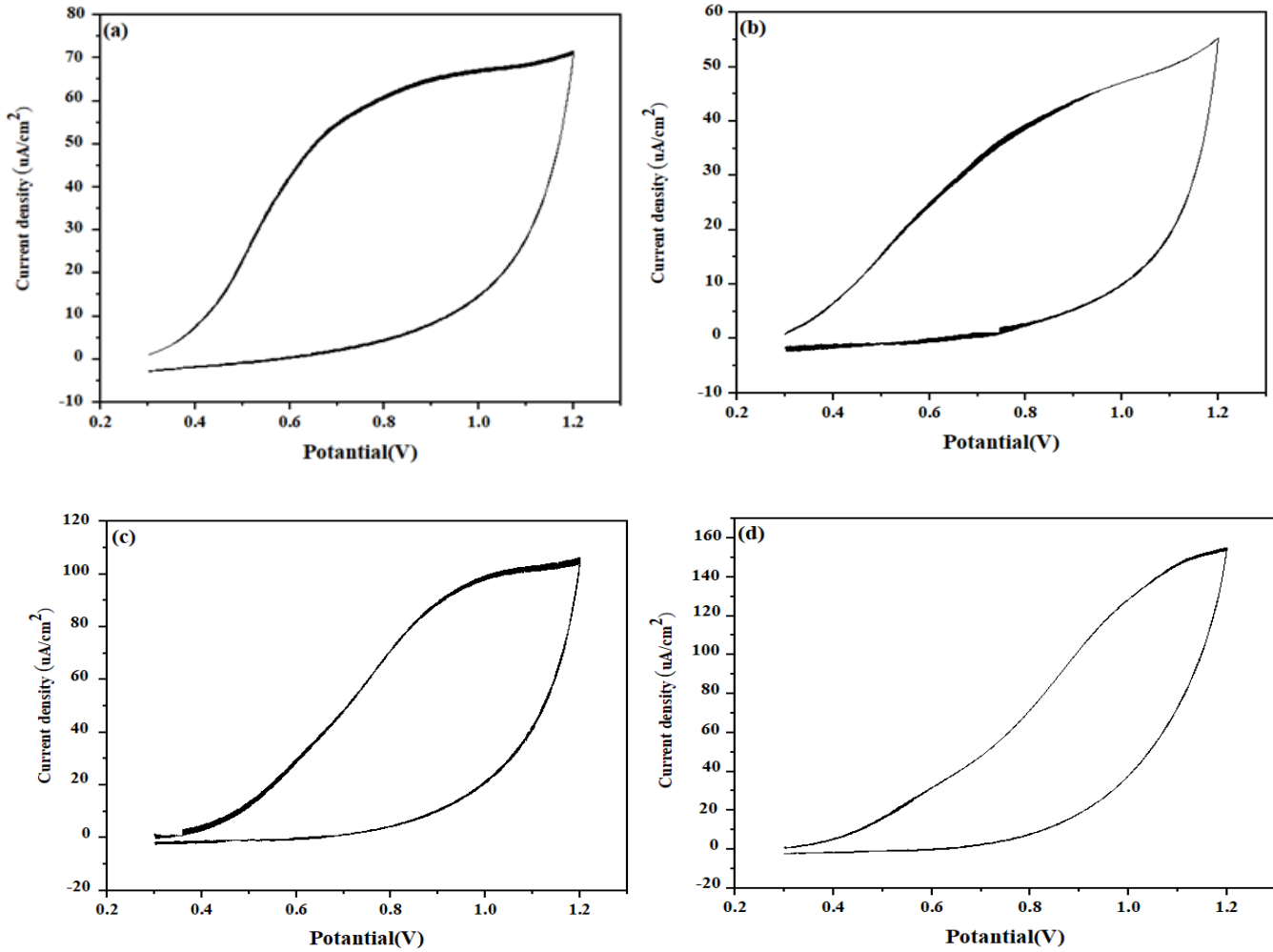


الشكل (32.ii): المنحنيات الفولطامترية الحلقية لحمض الغاليك (AG).

الشكل (31.ii): المنحنى القياسي لحمض الغاليك (AG).

الجدول (16.ii): نتائج تقدير الفاعلية المضادة للأوكسدة لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* باستخدام الفولطامترية الحلقية.

النباتات المدروسة		الأنظمة	النظام
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>		
الفاعلية المضادة للأوكسدة المكافئة ل (AG) ب (mg GAE/g)		الأطوار	
350.2	258.2	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
473.31	245.83	n-BuOH	



الشكل (33.II): المنحنيات الفولطامترية الحلقية لمستخلصات نباتي *Helianthemum* (AcOEt(a): n-BuOH (b))

و *Lippi L* و *Cutandia dichotoma Forsk* (AcOEt (c): n-BuOH (d))

من خلال النتائج المدونة في الجدول (16.II) والموضحة في الشكل (33.II) لكمية المركبات المضادة للأوكسدة نلاحظ أن جميع مستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* لها فاعلية مضادة للأوكسدة متفاوتة، حيث سجل مستخلص أسيتات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L)Pers* فاعلية قدرت بـ (mg GAE/g) 245.83 . 258.2، في حين سجل مستخلص البوتانول كمية أقل والتي قدرت بـ (mg GAE/g) 245.83 .

أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل مستخلص البوتانول أعلى فاعلية مضادة للأوكسدة بقيمة قدرت بـ (mg GAE/g) 473.31 يليه مستخلص أسيتات الإيثيل بقيمة بلغت (mg GAE/g) 350.2 .

8.5.II. الفاعلية المضادة للبكتيريا :

نتائج الفاعلية المضادة للبكتيريا لأطوار مستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* والمضادات الحيوية (جنتاميسين (GN) ، سيروفلوكساسين (CIP)) ضد أربع سلالات بكتيرية مدونة في الجداول (17.II) ، (18.II) ، (19.II) والأشكال (34.II) ، (35.II) .

يرمز :

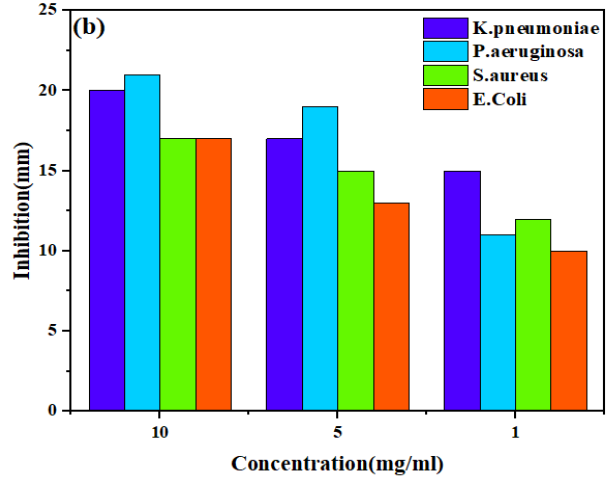
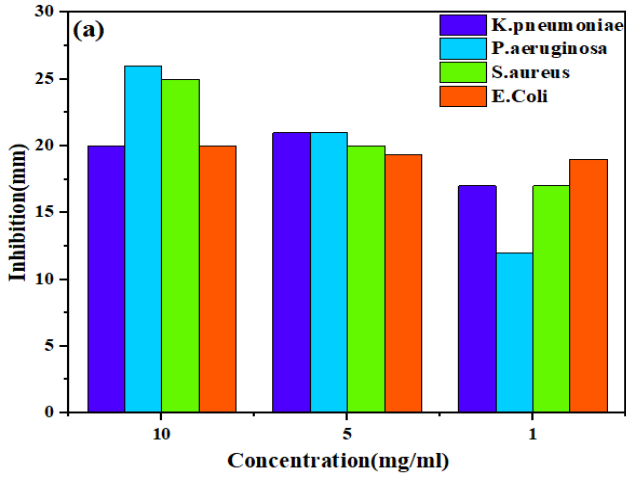
- طور أسيتات الإيثيل لنبات *H.Lippi L* ب: HLEA
- طور البتانول لنبات *H.Lippi L* ب: HLEB
- طور أسيتات الإيثيل لنبات *D.Cutandia* ب: DCEA
- طور البتانول لنبات *D.Cutandia* ب: DCEB

الجدول (17.II): النشاطية ضد البكتيرية للمضادات الحيوية.

قطر منطقة التثبيط (mm)	الشاهد السالب	قطر منطقة التثبيط (mm)	C(ug/l)	الشواهد الموجبة	السلالات البكتيرية
-	DMSO	19±1.00	10	GN	<i>E.Coli</i>
		31±0.05	5	Cip	
-		21± 1.23	10	GN	<i>S.aureus</i>
		30±0.57	5	Cip	
-		29 ±1.00	10	GN	<i>P.aeruginosa</i>
		0±0.00	5	Cip	
-		22±2.08	10	GN	<i>K.pneumoniae</i>
		38.555±1.75	5	Cip	

الجدول (18.II): معدلات أقطار التثبيط لنبات *H.Lippi L* إتجاه السلالات البكتيرية .

قطر منطقة التثبيط (mm)				
HLEA				
<i>K.pneumoniae</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>S.aureus</i>	<i>E.Coli</i>	C(mg/ml)
22±0.57	26±0.00	25±0.57	20±0.00	10
21±1.52.	21±0.76	20±1.15	19.333± 0.38	5
17±0.00	12±0.00	17±0.00	19±0.00	1
HLEB				
20±2.52	21±2.00	17±2.64	17±2.31	10
17±0.58	19±1.53	15±0.00	13±1.15	5
15±1.52	11±1.11	12±1.00	10±0.68	1
-	-	-	-	DMSO

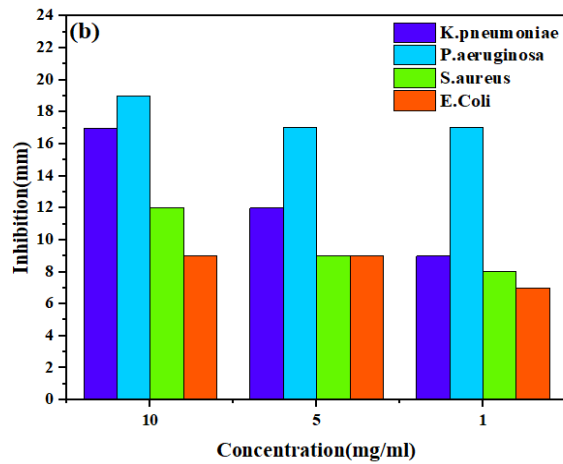
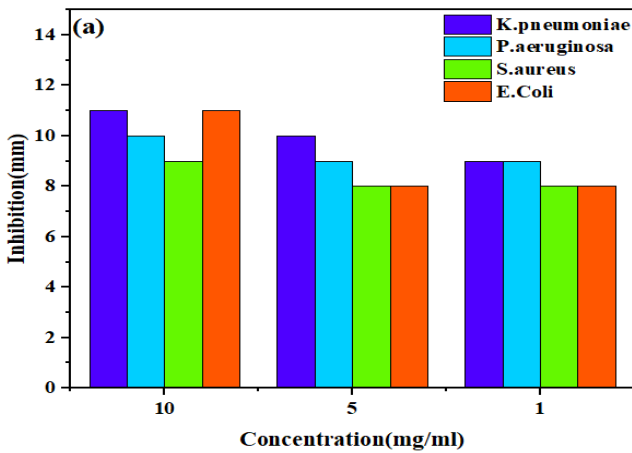


الشكل (34.II): مخطط يوضح معدلات قطر التثبيط لمستخلصات نبات

Helianthemum Lippi L ((AcOEt(a): n-BuOH (b))

الجدول (19.II): معدلات أقطار التثبيط لنبات *D.Cutandia* تجاه السلالات البكتيرية.

قطر منطقة التثبيط (mm)				
DCEA				
<i>K.pneumoniae</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>S.aureus</i>	<i>E.Coli</i>	C(mg/ml)
11±0.34	10±0.00	9±1.53	11±0.55	10
10±0.05	9±0.00	8±2.08	11±0.55	5
9±0.69	9±0.57	8±1.26	8±0.58	1
DCEB				
17± 3.67	19± 3.51	12± 2.08	9± 1.15	10
12±1.06	17± 3.34	9± 0.64	9±0.00	5
9±0.00	17± 3.40	8±0.58	7± 1.15	1
-	-	-	-	DMSO



الشكل (35.II): مخطط يوضح معدلات قطر التثبيط لمستخلصات نبات

Cutandia dichotoma Forsk (AcOEt (a): n-BuOH (b))

من النتائج المتحصل عليها والمدونة في الجداول (17.ii) و(18.ii) أظهرت كل مستخلصات نباتي *Helianthemum* *Lippi* (L) *Pers* و *Cutandia dichotoma* Forsk نشاطية معتبرة ضد جميع السلالات البكتيرية ، في مستخلص خلات الإيثيل بالنسبة لنبات *Helianthemum Lippi* (L) *Pers* سجلت كل السلالات نشاطية بين العالية والمتوسطة في جميع التراكيز . إذ كان للسلالة *P.aeruginosa* حساسية عالية بمناطق تثبيط أقطارها قدرت ب 26 mm في تركيز 10 mg/ml و 21 mm في تركيز 5 mg/ml وكانت لها حساسية محدودة بقطر تثبيط 12 mm في تركيز 1 mg/ml ، أما السلالة *S.aureus* كانت لها حساسية عالية في تراكيز 10 mg/ml ، 5 mg/ml ، 10 mg/ml ، 5 mg/ml بأقطار تثبيط قدرها 25 mm ، 20 mm على الترتيب ، ولها حساسية متوسطة عند التركيز 1mg/ml بقطر تثبيط 17 mm ، أما السلالتين *E.Coli* و *K.pneumoniae* فقد أبدت حساسية عالية عند تركيز 10 mg/ml بأقطار تثبيط 22 mm ، 20 mm على الترتيب ، ولهما حساسية متوسطة بأقطار تثبيط 10 mm ، 9 mm ، 11mm ، 8 mm عند تراكيز 5 mg/ml ، 1 mg/ml وذلك في كل منهما على الترتيب . كما هو موضح في الشكل (34.ii) .

في مستخلص البيوتانول أبدت السلالة *K.pneumoniae* حساسية عالية بمنطقة تثبيط قدرها 20 mm عند تركيز 10 mg/ml وحساسية متوسطة عند تراكيز 5 mg/ml ، 1 mg/ml بأقطار تثبيط 17 mm ، 15 mm على التوالي ، وأبدت السلالة *P.aeruginosa* أيضا حساسية عالية قدرت ب 21 mm ، في تركيز 10 mg/ml ومتوسطة عند تركيز 5 mg/ml بمنطقة تثبيط 19 mm وحساسية محدودة في تركيز 1 mg/ml بقيمة 11 mm ، أما السلالتين *S.aureus* و *E.Coli* فقد أبدت حساسية متوسطة عند تراكيز 10 mg/ml ، 5 mg/ml بمناطق تثبيط ما بين 17 mm ، 13 mm ، على التوالي وحساسية محدودة عند تركيز 1mg/ml بقيمة قدرها 12 mm ، 10 mm في كل منهما على التوالي .

أما نبات *Cutandia dichotoma* Forsk في مستخلص البيوتانول فقد سجلت كل السلالات نشاطية بين المتوسطة والمحدودة في جميع التراكيز . إذ كان للسلالة *P.aeruginosa* حساسية متوسطة بمناطق تثبيط أقطارها قدرت ب 19 mm في تركيز 10 mg/ml و 17 mm في تركيز 5 mg/ml ، و 17 mm في تركيز 1 mg/ml ، أما السلالة *K.pneumoniae* كانت لها حساسية متوسطة في تركيز 10 mg/ml بقطر تثبيط 17 mm ، ولها حساسية محدودة عند التراكيز 5 mg/ml ، 1 mg/ml بأقطار تثبيط 12 mm ، 9 mm على الترتيب ، أما السلالتين *S.aureus* و *E.Coli* فقد أبدت حساسية متوسطة عند تراكيز 10 mg/ml ، 5 mg/ml ، 12 mm ، 9 mm ، 9 mm ، 9 mm في كل منهما على الترتيب ، ولهما حساسية محدودة بأقطار تثبيط 8 mm ، 7 mm عند تركيز 1 mg/ml على الترتيب . كما هو موضح في الشكل (35.ii) .

في مستخلص خلات الإيثيل أبدت السلالة *E.Coli* حساسية متوسطة عند تراكيز 10 mg/ml و 5 mg/ml بمنطقة تثبيط 11 mm وحساسية محدودة عند تركيز 1 mg/ml بقطر تثبيط 8 mm . وقد أبدت السلالة *S.aureus* حساسية محدودة في كل التراكيز تراوحت قيم التثبيط بين 8 mm ، 9 mm . أما السلالتين *K.pneumoniae* و *P.aeruginosa* فقد أبدت حساسية متوسطة عند جميع التراكيز بمناطق تثبيط تراوحت بين 11 mm ، 9 mm ، في كل منهما على الترتيب . كما هو موضح في الشكل (35.ii) .

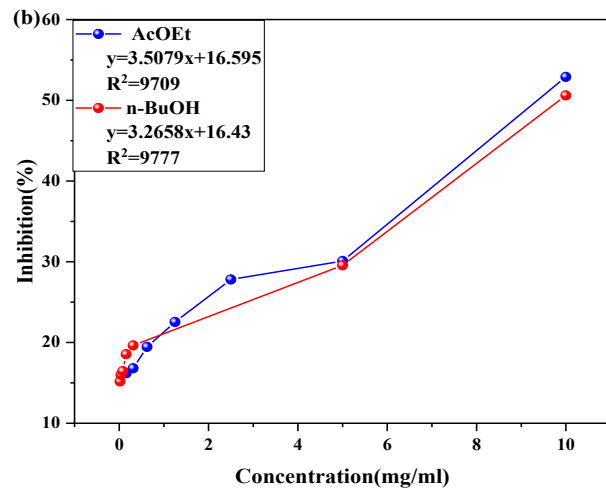
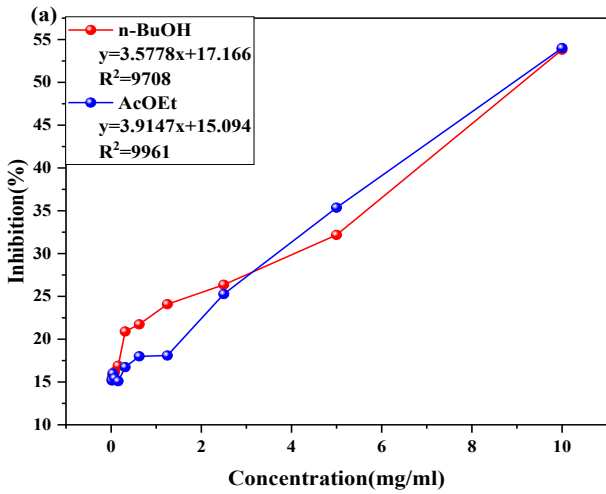
9.5.II. الفاعلية المضادة للسكري :

يُعدّ مرض السكري أحد أخطر الإضطرابات الأيضية في العالم، نظرًا لخطورة مضاعفاته وانتشاره المتسارع عالميًا. وقد تزايد الإهتمام بالمنتجات الطبيعية كمصادر بديلة في تطوير علاجات جديدة للسكري، لما تتميز به من أمان أعلى، وتكلفة أقل، وآثار جانبية محدودة

مقارنةً بالعلاجات التقليدية. وفي هذا السياق، تم تقييم الفاعلية المضاد لمرض السكري لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi* و *Cutandia dichotoma Forsk* (L)Pers وذلك من خلال دراسة قدرتهما المثبطة للإنزيمات المرتبطة بمرض السكري، ومن أبرزها إنزيم α -amylase. والنتائج مدونة في الجدول (20.II) والشكل (36.II).

الجدول (20.II): قيم IC_{50} لمستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma Forsk* و *Helianthemum Lippi* (L)Pers ضد إنزيم α -amylase.

النباتات المدروسة		الأنظمة	النظام
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi</i> (L)Pers		
$IC_{50}(mg/ml)$		AcOEt	(EtOH/H ₂ O)
9.52±0.05	8.91±0.01	n-BuOH	
10.28±0.02	9.17±0.18	Acarbose®	
0.21±0.0002			



الشكل (36.II): منحنى نسبة التثبيط السكري لمستخلصات نباتي (a) *Helianthemum Lippi* و *Cutandia dichotoma Forsk* (b) ضد إنزيم α -amylase.

من خلال النتائج المدونة في الجدول (20.II) لقيم IC_{50} والموضحة في الشكل (36.II) نلاحظ أن جميع مستخلصات أستيات الإيثيل والبيوتانول لنباتي *Helianthemum Lippi* (L)Pers و *Cutandia dichotoma Forsk* لها قدرة تثبيطية لإنزيم α -amylase. وبالإعتماد على قيم IC_{50} التي تقل بزيادة الفعالية المضادة للسكري نلاحظ أن مستخلص أستيات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi* (L)Pers يملك أكبر تأثير تثبيطي حيث قدرت قيمة IC_{50} بـ $8.91 \pm 0.01 mg/ml$ ، في حين سجل مستخلص البيوتانول قيمة أقل والتي قدرت بـ $9.17 \pm 0.18 mg/ml$.

أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل أيضا مستخلص خلات الإيثيل أعلى قدرة تثبيطية بقيمة قدرت بـ $9.52 \pm 0.05 \text{ mg/ml}$ ، يليه مستخلص البوتانول، والذي سجل قيمة بلغت $10.28 \pm 0.02 \text{ mg/ml}$. وتشير هذه القيم إلى نشاط تثبيطي متوسط مقارنة بالمركب المرجعي أكاربوز الذي أظهر نشاط تثبيطيًا مقاربا لـ 100% بقيمة IC_{50} تقدر بـ $0.21 \pm 0.0002 \text{ mg/ml}$.

ترتبط المركبات الفينولية، مثل الأحماض الفينولية والفلافونويدات، بشكل تساهمي مع إنزيم ألفا أميليز (α -amylase)، مما يؤدي إلى تعديل نشاطه. ويحدث ذلك نتيجة قدرتها على تكوين مركبات الكينون واللاكتون التي تتفاعل مع المجموعات المحبة للنواة في مواقع الفاعلية للإنزيم، وقد تؤدي أيضاً إلى تغيير بنيته الفراغية، مما يقلل من قدرته على تحلل النشويات. هذه الخاصية تجعل الفينولات مواد مهمة لدراسة تأثيرها كمتبطات طبيعية لإنزيمات الهضم وتنظيم مستويات السكر في الدم [88].

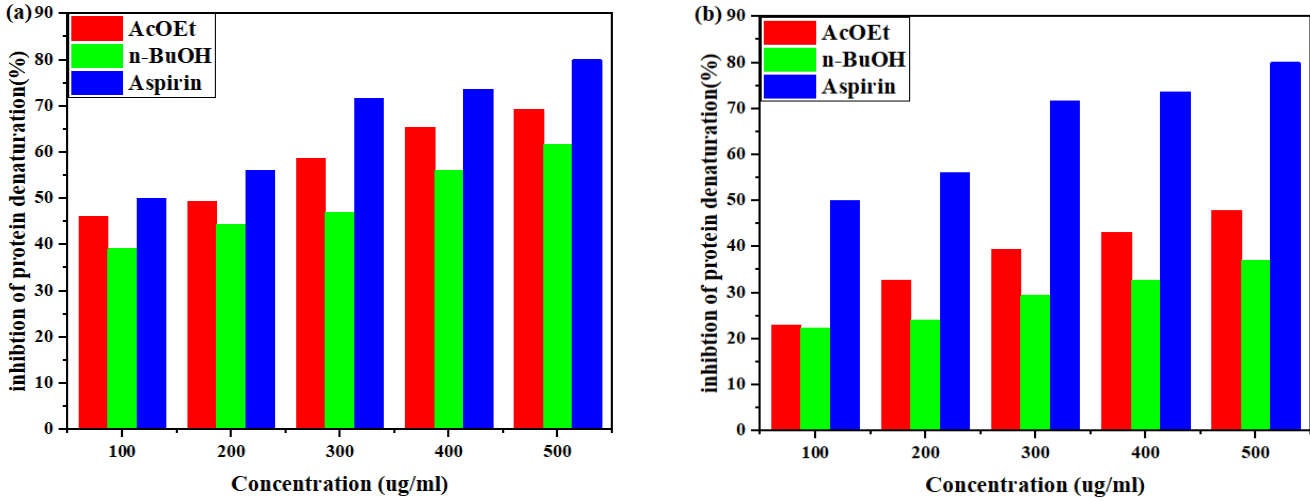
كما تُعد الفلافونويدات مركبات فينولية هيدروكسيلية تتميز ببنية (benzo- γ -pyrone)، وتتواجد بشكل شائع في النباتات، خاصة عند تعرضها للعدوى الميكروبية. تعمل هذه المركبات على تثبيط نشاط إنزيم ألفا أميليز بشكل فعال، من خلال تكوين الكينون المرتبط ببنية الإنزيم (4-oxo-pyran) عبر مجموعتي الهيدروكسيل في الموضعين C-3 و C-4 من الحلقة B [89]، [90].

10.5.II. الفاعلية المضادة للإلتهابات :

يتوافق تمسخ البروتينات مع فقدانها للتنظيم الهيكلي لتركيبها الثانوي، والثالثي، والرابعي، نتيجة للاضطرابات الخارجية مثل الحرارة، أو التغير في درجة الحموضة (القاعدية أو الحامضية)، أو التعرض للمواد الكيميائية كالمذيبات العضوية، مما يؤدي إلى فقدان وظيفتها البيولوجية. حيث يُستخدم تثبيط تمسخ البروتينات كطريقة حساسة لتقييم الفعالية المضادة للإلتهابات للمركبات الحيوية المختلفة. وفي هذا السياق، تم تقييم الفاعلية المضادة للإلتهابات لمستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma Forsk* و *Helianthemum Lippi (L)Pers* وذلك من خلال قدرتهما على تثبيط تمسخ الألبومين. كما هو ملخص في الجدول (21.II).

الجدول (21.II): قيم IC_{50} لمستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* لإختبار تمسخ البروتين .

النباتات المدروسة		الأطوار	النظام	
<i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	<i>Helianthemum Lippi (L)Pers</i>			
$IC_{50}(\mu\text{g/ml})$	$IC_{50}(\mu\text{g/ml})$			
306.04 ± 0.69	174.76 ± 0.28	AcOEt	(EtOH/H ₂ O)	
512.57 ± 0.34	848.84 ± 1.01	n-BuOH		
89.65 ± 0.06		Aspirin [®]		



الشكل (37.II): نسبة تثبيط تمسخ الألبومين لمستخلصات نباتي (a) *Helianthemum Lippi (L) Pers* و (b) *Cutandia dichotoma Forsk*.

من خلال النتائج المدونة في الجدول (21.II) والشكل (37.II) نلاحظ أن جميع مستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi (L) Pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* لها فاعلية مضادة للإلتهابات متفاوتة، حيث سجل مستخلص أسيتات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L) Pers* فاعلية قدرت بـ 174.76 ± 0.28 ($\mu\text{g/ml}$)، في حين سجل مستخلص البوتانول كمية أقل والتي قدرت بـ 848.84 ± 1.01 ($\mu\text{g/ml}$).

أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد سجل مستخلص أسيتات الإيثيل قدرة تثبيطية لتمسخ الألبومين بقيمة قدرت بـ 306.04 ± 0.69 ($\mu\text{g/ml}$) أما مستخلص البوتانول فقد حقق قيمة بلغت 512.57 ± 0.34 ($\mu\text{g/ml}$) وهي فعالية متوسطة مقارنة بالشاهد المرجعي الأسبرين والذي سجل قيمة 89.65 ± 0.06 ($\mu\text{g/ml}$).

يحدث تمسخ البروتين بسبب خلل في الكهربياء الساكنة، والقوى الكارهة للماء، وروابط ثاني الكبريتيد، والروابط الهيدروجينية التي تحافظ على البنية الثلاثية الأبعاد للبروتينات. لذا تعمل المركبات الفينولية كالفلافونويدات والأحماض الفينولية في النباتات على الإرتباط ببلازما البروتينات وحماية هذه الروابط من الكسر [91].

قائمة المراجع :

- [1]. Daira N.E.-H., Maazi M.C., and Chefrou A., "Contribution à l'étude phytochimique d'une plante médicinale (*Ammoides verticillata* Desf. Briq.) de l'Est Algérien," *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, vol. 85, no. 1, pp. 276-290, 2016.
- [2]. Velderrain-Rodríguez G., Sanchez-Tapia R., Garcia-Alonso L., and Martin M., "Phenolic compounds: their journey after intake," *Food & Function*, vol. 5, no. 2, pp. 189-197, 2014.
- [3]. Al Jitan S., Alkhoori S.A., and Yousef L.F., "Phenolic acids from plants: Extraction and application to human health," *Studies in Natural Products Chemistry*, vol. 58, pp. 389-417, 2018.
- [4]. Piironen V., Mattila P., and Lampi J., "Micronutrients and phytochemicals in wheat grain," in *Wheat: Chemistry and Technology*, AACC International, pp. 179-222, 2009.
- [5]. Roy A., Gupta P., Kumar S., and Sharma R., "Flavonoids a bioactive compound from medicinal plants and its therapeutic applications," *BioMed Research International*, vol. 2022, no. 1, pp. 5445291, 2022.
- [6]. Bouyahya A., El Omari M., Idrissi H., Alami B., and Chahboune S., "Moroccan antidiabetic medicinal plants: Ethnobotanical studies, phytochemical bioactive compounds, preclinical investigations, toxicological validations and clinical evidences; challenges, guidance and perspectives for future management of diabetes worldwide," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 115, pp. 147-254, 2021.
- [7]. Nikmaram N., Arabhosseini H., and Torki-Harchegani S., "Effect of extrusion on the anti-nutritional factors of food products: An overview," *Food Control*, vol. 79, pp. 62-73, 2017.
- [8]. Ashok P.K., and Upadhyaya K., "Tannins are astringent," *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, vol. 1, no. 3, pp. 45-50, 2012.
- [9]. Chlebek J., and Jun D., "Tannins and their influence on health," in *Recent Advances in Medicinal Chemistry*, Muhammad Iqbal Choudhary and George Perry Atta-ur-Rahman, Eds., Bentham Science, Hradec Kralove, 2014.
- [10]. Molino S., Francino M.P., and Henares J.Á.R., "Why is it important to understand the nature and chemistry of tannins to exploit their potential as nutraceuticals?" *Food Research International*, pp. 113329, 2023.

- [11]. Nkhili E.-z., *Polyphénols de l'alimentation: extraction, interactions avec les ions du fer et du cuivre, oxydation et pouvoir antioxydant*, Avignon, 2009.
- [12]. Butnariu M., and Samfira I., "Free radicals and oxidative stress," *J Bioequiv Availab*, vol. 4, no. 6, pp. 4-6, 2012.
- [13]. Aranda-Rivera A.K., Gonzalez M., Perez R., and Torres L., "RONS and oxidative stress: An overview of basic concepts," *Oxygen*, vol. 2, no. 4, pp. 437-478, 2022.
- [14]. Liu K., "Free Radicals: Functions, Types and its Source," *Oxidants and Antioxidants in Medical Science*, vol. 11, no. 2, pp. 1-2, 2022.
- [15]. Kumar S., Sharma R., Singh A., and Verma P., "Free radicals and antioxidants," *Adv Appl Sci Res*, vol. 2, no. 1, pp. 129-135, 2011.
- [16]. Pathak K., Rahman S., and Bhagawati S., "An Overview of Antioxidant and free Radicals-A Review Article," *Chemical Science Review and Letters*, vol. 6, no. 21, pp. 242-251, 2017.
- [17]. Bujor O.-C., *Extraction, identification and antioxidant activity of the phenolic secondary metabolites isolated from the leaves, stems and fruits of two shrubs of the Ericaceae family*, Université d'Avignon, 2016.
- [18]. Mazumder P.M., Rathinavelusamy P., and Sasmal D., "Role of antioxidants in phytomedicine with special reference to antidiabetic herbs," *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, vol. 2, pp. S969-S979, 2012.
- [19]. Agrawal S., Kulkarni G.T., and Sharma V., "A comparative study on the antioxidant activity of methanolic extracts of Terminalia paniculata and Madhuca longifolia," *Free Radicals and Antioxidants*, vol. 1, no. 4, pp. 62-68, 2011.
- [20]. Kehrer J.P., "Free radicals in biology: sources, reactivities, and roles in the etiology of human diseases," in *Natural Antioxidants in Human Health and Disease*, pp. 25-62, 1994.
- [21]. Maroua Z., Benali S., Ait M'barek A., and Bensaid L., "Evaluation of in-vitro Antioxidant and Anti-diabetic activities of leave aqueous extracts of Oudneya Africana," *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, pp. 48-53, 2018.
- [22]. Ramani S., Kumar R., and Subramanian V., "Oxidative stress in autoimmune diseases: an under dealt malice," *Current Protein and Peptide Science*, vol. 21, no. 6, pp. 611-621, 2020.

- [23]. Lottenberg A.M., Silva P., and Costa R., "Influence of Diet on Endothelial Dysfunction," in *Endothelium and Cardiovascular Diseases*, Elsevier, pp. 341-362, 2018.
- [24]. Mukherjee S., Dey P., and Sen R., "Therapeutic effect of targeted antioxidant natural products," *Discover Nano*, vol. 19, no. 1, pp. 144, 2024.
- [25]. Bouayed J., and Bohn T., "Exogenous antioxidants—Double-edged swords in cellular redox state: Health beneficial effects at physiologic doses versus deleterious effects at high doses," *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, vol. 3, no. 4, pp. 228-237, 2010.
- [26]. Sharma P., Kumar R., and Singh A., "Reactive oxygen species, oxidative damage, and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions," *Journal of Botany*, vol. 2012, no. 1, pp. 217037, 2012.
- [27]. Singh S., Kaur R., and Sharma P., "Natural antioxidants: A comprehensive elucidation of their sources, mechanisms, and applications in health," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 61, no. 2, pp. 321-339, 2024.
- [28]. Favier A., "Le stress oxydant," *L'actualité Chimique*, vol. 108, no. 10, pp. 863-832, 2003.
- [29]. Delattre J., Beaudoux J.-L., and Bonnefont-Rousselot D., *Radicaux libres et stress oxydant: aspects biologiques et pathologiques*, Editions Tec & Doc, 2005.
- [30]. Coleman E.A., "Plastics additives," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, pp. 489-500, 2017.
- [31]. Belinda N.S., *Evaluation of antioxidant and anti-Inflammatory activities, total phenolic and flavonoid content In selected medicinal plants, nonedible medicinal mushrooms And seaweed* (Doctoral Dissertation, Kenyatta University), Kenyatta University, 2020.
- [32]. Dangles O., "Antioxidant activity of plant phenols: chemical mechanisms and biological significance," *Current Organic Chemistry*, vol. 16, no. 6, pp. 692-714, 2012.
- [33]. Rogers K., *The kidneys and the renal system*, Britannica Educational Publishing, 2011.
- [34]. Mohamad N.A., Hassan R., and Ali F., "Bacteria identification from microscopic morphology: a survey," *International Journal on Soft Computing, Artificial Intelligence and Applications (IJSCAI)*, vol. 3, no. 1, pp. 2319-1015, 2014.

- [35]. Barer M., "Morphology and nature of micro-organisms," in *Medical Microbiology*, 18th edition, Greenwood D., Barer M., Slack R., and Irving W., Eds., pp. 9-23, 2012.
- [36]. Jorgensen J.H., and Ferraro M.J., "Antimicrobial susceptibility testing: general principles and contemporary practices," *Clinical Infectious Diseases*, pp. 973-980, 1998.
- [37]. Hayat R., Ahmad M., and Khan S., "Soil beneficial bacteria and their role in plant growth a promotion: review," *Annals of Microbiology*, vol. 60, pp. 579-598, 2010.
- [38]. Haybron D.M., *Happiness: A very short introduction*, vol. 360, Oxford University Press, USA, 2013.
- [39]. Lang E., *Compréhension de l'inactivation de bactéries pathogènes présentes dans des produits alimentaires déshydratés*, Université de Bourgogne, 2016.
- [40]. Lim J.Y., Yoon J.W., and Hovde C.J., "A brief overview of Escherichia coli O157: H7 and its plasmid O157," *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 20, no. 1, pp. 5, 2010.
- [41]. Ochoa S.A., Martinez R., and Gomez J., "Pathogenic characteristics of Pseudomonas aeruginosa strains resistant to carbapenems associated with biofilm formation," *Boletin Medico del Hospital Infantil de Mexico*, vol. 70, no. 2, pp. 136-150, 2013.
- [42]. Abbas R., Karim S., and Ahmed H., "General Overview of Klebsiella pneumonia: Epidemiology and the Role of Siderophores in Its Pathogenicity," *Biology*, vol. 13, no. 2, pp. 78, 2024.
- [43]. Myles I.A., and Datta S.K., "Staphylococcus aureus: an introduction," in *Seminars in Immunopathology*, Springer, 2012.
- [44]. Halawa E.M., Salah A., and Omar M., "Antibiotic action and resistance: updated review of mechanisms, spread, influencing factors, and alternative approaches for combating resistance," *Frontiers in Pharmacology*, vol. 14, pp. 1305294, 2024.
- [45]. Finberg R.W., Johnson L., and Smith M., "The importance of bactericidal drugs: future directions in infectious disease," *Clinical Infectious Diseases*, vol. 39, no. 9, pp. 1314-1320, 2004.
- [46]. Uddin T.M., Chowdhury R., and Hossain S., "Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future

- prospects,” *Journal of Infection and Public Health*, vol. 14, no. 12, pp. 1750-1766, 2021.
- [47]. Stankov S.V., “Definition of inflammation, causes of inflammation and possible anti-inflammatory strategies,” *Open Inflamm J*, vol. 5, no. 1, pp. 1-9, 2012.
- [48]. Cho Y., Hawley C.M., and Johnson D.W., “Clinical causes of inflammation in peritoneal dialysis patients,” *International Journal of Nephrology*, vol. 2014, no. 1, pp. 909373, 2014.
- [49]. Sobhani K., Li J., and Cortes M., “Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs),” in *First Aid Perioperative Ultrasound: Acute Pain Manual for Surgical Procedures*, Springer, pp. 127-138, 2023.
- [50]. Consultation W., *Definition, diagnosis and classification of diabetes mellitus and its complications, Part*, 1999.
- [51]. L’ADA E., “Diagnostic et classification du diabète sucré les nouveaux critères,” *Diabetes & Metabolism (Paris)*, vol. 25, pp. 72-83, 1999.
- [52]. Thulé P.M., “Mechanisms of current therapies for diabetes mellitus type 2,” *Advances in Physiology Education*, vol. 36, no. 4, pp. 275-283, 2012.
- [53]. Barkat A., Ziane M., and Saidi R., “Assessment of spatial distribution and temporal variations of the phreatic groundwater level using geostatistical modelling: the case of oued souf valley—southern East of Algeria,” *Water*, vol. 14, no. 9, pp. 1415, 2022.
- [54]. Kokate C., Purohit A., and Gokhale S., *Pharmacognosy*, Nirali Prakashan, pp. 7.4-7.28, 2005.
- [55]. De S., Dey Y., and Ghosh A., “Phytochemical investigation and chromatographic evaluation of the different extracts of tuber of *Amorphaphallus paeoniifolius* (Araceae),” *Int J Pharm Biol Res*, vol. 1, no. 5, pp. 150-157, 2010.
- [56]. Ahmed M., Khan R., and Ali S., “Phytochemical screening, total phenolic and flavonoids contents and antioxidant activities of *Citrullus colocynthis* L. and *Cannabis sativa* L.,” *Applied Ecology & Environmental Research*, vol. 17, no. 3, 2019.
- [57]. Benzahi K., *Contribution a l’etude des flavonoides dans la plante Cynodon dactylon* L., 2001.

- [58]. Meneses M.J., Lopez J., and Torres A., "Antidiabetic drugs: mechanisms of action and potential outcomes on cellular metabolism," *Current Pharmaceutical Design*, vol. 21, no. 25, pp. 3606-3620, 2015.
- [59]. Kardong D., Upadhyaya S., and Saikia L., "Screening of phytochemicals, antioxidant and antibacterial activity of crude extract of *Pteridium aquilinum* Kuhn," *Journal of Pharmacy Research*, vol. 6, no. 1, pp. 179-182, 2013.
- [60]. Karthishwaran K., Ramesh S., and Prasad A., "Phytochemical investigation of methanolic extract of the leaves of *Pergularia daemia*," 2010.
- [61]. Djaafar Z., and Ridha O.M., "Phytochemical study of selected medicinal plant, *Solanum nigrum*, the Algerian Desert," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 1, pp. 25-30, 2014.
- [62]. Archana P., Kumar R., and Singh S., "Preliminary phytochemical screening from leaf and seed extracts of *Senna alata* L. Roxb—an ethnomedicinal plant," 2012.
- [63]. Samejo M.Q., Baloch A., and Hussain S., "Phytochemical screening of *Tamarix dioica* Roxb. ex Roch," *Journal of Pharmacy Research*, vol. 7, no. 2, pp. 181-183, 2013.
- [64]. Yadav M., Gupta R., and Kumar A., "Preliminary phytochemical screening of six medicinal plants used in traditional medicine," *Int J Pharm Pharm Sci*, vol. 6, no. 5, pp. 539-542, 2014.
- [65]. Savithramma N., Rao M.L., and Suhrulatha D., "Screening of medicinal plants for secondary metabolites," *Middle-East Journal of Scientific Research*, vol. 8, no. 3, pp. 579-584, 2011.
- [66]. Grigoraş C.-G., *Valorisation des fruits et des sous-produits de l'industrie de transformation des fruits par extraction des composés bioactifs*, Université d'Orléans; Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, 2012.
- [67]. Obiang-Obounou B.W., and Ryu G.H., "The effect of feed moisture and temperature on tannin content, antioxidant and antimicrobial activities of extruded chestnuts," *Food Chemistry*, vol. 141, no. 4, pp. 4166-4170, 2013.

- [68]. Boizot N., and Charpentier J.-P., "Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier," *Le Cahier des Techniques de l'INRA*, In: Numéro spécial, pp. 79-82, 2006.
- [69]. Dalimunthe A., "Determination of total phenolic content, total flavonoid content, and antimutagenic activity of ethanol extract nanoparticles of *Rhaphidophora pinnata* (Lf) Schott leaves," *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 2, 2018.
- [70]. Zhishen J., Mengcheng T., and Jianming W., "The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals," *Food Chemistry*, vol. 64, no. 4, pp. 555-561, 1999.
- [71]. Sall C., Ndiaye B., and Diop P., "Contribution of Three (3) Medicinal Plants of Senegalese Flora in the Management of Sickle Cell," *Circulation*, vol. 19, pp. 1-11, 2017.
- [72]. Rao V., *Phytochemicals as Nutraceuticals-Global Approaches to their role in Nutrition and Health*, 2012.
- [73]. Ijaz F., Riaz M., and Khan S., "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Abutilon indicum* leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activities," *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 16, no. 4, pp. 743-753, 2017.
- [74]. Ardestani A., and Yazdanparast R., "Inhibitory effects of ethyl acetate extract of *Teucrium polium* on in vitro protein glycooxidation," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 45, no. 12, pp. 2402-2411, 2007.
- [75]. Wojtunik-Kulesza K.A., "Approach to optimization of FRAP methodology for studies based on selected monoterpenes," *Molecules*, vol. 25, no. 22, pp. 5267, 2020.
- [76]. Benzie I.F., and Strain J.J., "The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of 'antioxidant power': the FRAP assay," *Analytical Biochemistry*, vol. 239, no. 1, pp. 70-76, 1996.
- [77]. Rebiai A., Lanez T., and Belfar M., "In vitro evaluation of antioxidant capacity of Algerian propolis by spectrophotometrical and electrochemical assays," *International Journal of Pharmacology*, vol. 7, no. 1, pp. 113-118, 2011.

- [78]. Amina S.T., Merghem R., and Dehimat L., "Etude phytochimique et évaluation de l'activité antibactérienne d'une labiée: *Thymus hirtus*," *Sciences & Technologie. C, Biotechnologies*, pp. 25-29, 2009.
- [79]. Unuofin J.O., Otunola G.A., and Afolayan A.J., "In vitro α -amylase, α -glucosidase, lipase inhibitory and cytotoxic activities of tuber extracts of *Kedrostis africana* (L.) Cogn.," *Heliyon*, vol. 4, no. 9, 2018.
- [80]. Gheraissa N., Benmoussa A., and Boudy F., "Phenolic compound profile, and evaluation of biological properties of *Bassia muricata* (L.) Asch. aerial part," *International Journal of Secondary Metabolite*, vol. 9, no. 3, pp. 335-347, 2022.
- [81]. Laib I., and Djahra A.B., "Phytochemical investigation of *Helianthemum lippii* L. aerial Dum. Cours part and evaluation for its antioxidant activities," *International Journal of Secondary Metabolite*, vol. 9, no. 2, pp. 229-237, 2022.
- [82]. Alsabri S.G., Khan A., and Ibrahim R., "Phytochemical screening, antioxidant, antimicrobial and anti-proliferative activities study of *Arbutus pavarii* plant," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 5, no. 1, pp. 32-36, 2013.
- [83]. Kardong D., Upadhyaya S., and Singh R., "Phytochemical and cytotoxic properties of wild *Sarchoclamys pulcherrima* Goud. from Assam, North Eastern India," *Int J Pharm Pharm Sci*, vol. 5, no. 4, pp. 394-397, 2013.
- [84]. Wang Y., Li M., and Chen H., "Comparison of polyphenol, anthocyanin and antioxidant capacity in four varieties of *Lonicera caerulea* berry extracts," *Food Chemistry*, vol. 197, pp. 522-529, 2016.
- [85]. Mishra B., Kumar S., and Singh A., "Effect of O-glycosilation on the antioxidant activity and free radical reactions of a plant flavonoid, chrysoeriol," *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 11, no. 13, pp. 2677-2685, 2003.
- [86]. Jafri L., Khan R., and Ahmed S., "In vitro assessment of antioxidant potential and determination of polyphenolic compounds of *Hedera nepalensis* K. Koch," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S3699-S3706, 2017.
- [87]. DeGraft-Johnson J., Mensah K., and Boateng R., "Ferric-reducing ability power of selected plant polyphenols and their metabolites: implications for

- clinical studies on the antioxidant effects of fruits and vegetable consumption,” *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, vol. 100, no. 5, pp. 345-352, 2007.
- [88]. Oyedemi S.O., Akinmoladun O., and Adeyemi J., “Alpha-amylase inhibition and antioxidative capacity of some antidiabetic plants used by the traditional healers in Southeastern Nigeria,” *The Scientific World Journal*, vol. 2017, no. 1, pp. 3592491, 2017.
- [89]. Rohn S., Rawel H.M., and Kroll J., “Inhibitory effects of plant phenols on the activity of selected enzymes,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 12, pp. 3566-3571, 2002.
- [90]. Kim J.-S., Kwon C.-S., and Son K.H., “Inhibition of alpha-glucosidase and amylase by luteolin, a flavonoid,” *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 64, no. 11, pp. 2458-2461, 2000.
- [91]. Dharmadeva S., Perera R., and Jayasinghe M., “In vitro anti-inflammatory activity of *Ficus racemosa* L. bark using albumin denaturation method,” *Ayu*, vol. 39, no. 4, pp. 239-242, 2018.

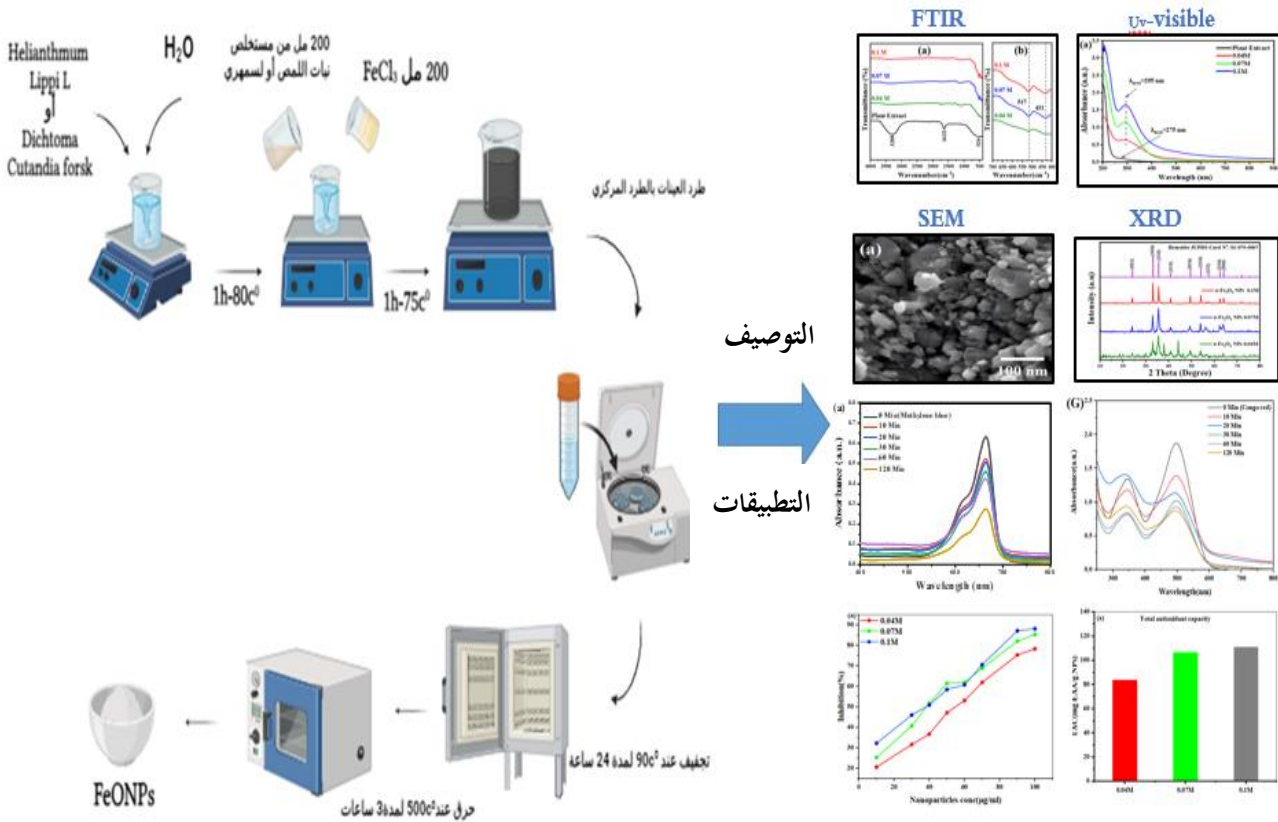
الفصل الثالث

المواد النانوية وتطبيقاتها

❖ مقدمة :

لم تعد تكنولوجيا النانو مجالاً ناشئاً في علم الكيمياء، بل أصبحت من أبرز محاور البحث والتطوير في العقد الحالي. ويُعزى هذا الإهتمام المتزايد إلى تأثيرها الواسع والمتعدد الأبعاد على مختلف التخصصات العلمية، مما جعلها محط أنظار الكيميائيين والباحثين على حد سواء. وفي هذا السياق، برزت التكنولوجيا النانوية الحيوية بوصفها نتاجاً لتكامل التكنولوجيا الحيوية مع تكنولوجيا النانو، بهدف تطوير تقنيات دقيقة وصديقة للبيئة، تلتزم بمعايير السلامة والإستدامة. وقد اكتسبت هذه التقنية زخماً كبيراً في السنوات الأخيرة، لما تتمتع به من قدرة على تخليق جسيمات نانوية معدنية وأكاسيدها بطرق تعتمد على مدخلات طبيعية، وهو ما يؤدي إلى تغييرات جوهرية في خصائص هذه الجسيمات الكيميائية والفيزيائية والبصرية. وبناءً على ذلك، يُوجّه قدر متزايد من الإهتمام نحو تطوير استراتيجيات مبتكرة لتخليق جسيمات نانوية متنوعة في تركيبها وحجمها، اعتماداً على مصادر ذات أصل بيولوجي تُعد بدائل واعدة للطرق التقليدية، لما لها من فعالية في تقليل الأثر البيئي والسمية المرتبطة بأساليب التخليق الكيميائي التقليدية [1].

من خلال هذا الفصل سنتعرف على ماهية ، خصائص ، أشكال ، تصنيف ، وطرق تخليق جسيمات أكاسيد الحديد النانوية باستخدام المستخلصات النباتية ، إضافة الى طرق التحليل والتوصيف المستخدمة في تشخيصها ودراسة تطبيقاتها البيولوجية والتحفيزية .



الشكل (1.III): ملخص الفصل.

III.1. معلومات عامة عن المواد النانوية :**III.1.1. المواد النانوية :**

المواد النانوية هي مواد تتميز بأبعادها الصغيرة جداً، حيث يتراوح حجمها بين 1 إلى 100 نانومتر. تُنتج هذه المواد إما من خلال تجميع الذرات والجزيئات بشكل دقيق ومنظم (من الأسفل إلى الأعلى)، أو عن طريق تفكيك المواد الكبيرة إلى أجزاء نانوية (من الأعلى إلى الأسفل). تمتلك المواد النانوية خصائص فريدة تختلف تماماً عن خصائص المواد التقليدية ذات الأحجام الأكبر، وتشمل هذه الخصائص زيادة ملحوظة في نسبة السطح إلى الحجم، وخصائص كهربائية ومغناطيسية وبصرية جديدة، إلى جانب تحسين في القوة والصلابة والمرونة. نتيجة لهذه المزايا، تجد المواد النانوية تطبيقات واسعة في مجالات متعددة، مثل الطب (في توصيل الدواء وتشخيص الأمراض)، والإلكترونيات (في تصنيع مكونات دقيقة وعالية الأداء)، والطاقة (في تحسين كفاءة البطاريات والخلايا الشمسية)، والبيئة (في معالجة المياه والهواء). تمثل هذه المواد ثورة علمية وتقنية تفتح آفاقاً واسعة للابتكار والتطوير في مختلف الصناعات [2].

III.2.1. الجسيمات النانوية :

الجسيمات النانوية هي جسيمات صلبة ذات أبعاد تقع في النطاق النانوي (1-100 نانومتر)، وقد تتكون من معادن، أو أكاسيد معدنية، أو بوليمرات، أو مواد مركبة. تحتوي هذه الجسيمات على عدد كبير من الذرات أو الأيونات المرتبطة فيما بينها، ويعتمد هذا العدد على حجم الجسيم ونوع مادته. يمكن أن تتخذ أشكالاً متعددة مثل الكروي، أو القضيب، أو المكعبي، أو غير المنتظم. وتمتاز الجسيمات النانوية بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة، تختلف عن خصائص المواد كبيرة الحجم، مما يجعلها ذات أهمية في العديد من التطبيقات [3].

III.2. خواص المواد النانوية :

يؤدي الانتقال من الحالة الكبيرة للأكسيد إلى جسيم الأكسيد النانوي إلى ظهور خصائص فيزيائية وكيميائية جديدة (الخواص البصرية، الحفزية، المغناطيسية، الميكانيكية، والبيولوجية) [4]، والتي يمكن الاستفادة منها في العديد من التطبيقات :

III.1.2. الخواص البصرية القابلة للضغط :

تمتلك المواد النانوية خواصاً بصرية فريدة ذات قيمة تكنولوجية عالية، بسبب تأثير حجمها الصغير على بنيتها الإلكترونية وأطيافها البصرية، إذ تختلف هذه الخصائص بشكل كبير عن تلك التي تمتلكها الجزيئات الكبيرة وذلك يعزى إلى عاملين رئيسيين [5]:

❖ الحبس الكمومي :

تحدث ظاهرة الحبس الكمومي عندما تكون أبعاد الجسيمات النانوية قريبة من الطول الموجي للإلكترونات. مما يؤدي إلى تغييرات في خصائص الإمتصاص و الإنبعاث الضوئي. ومن أبرز تطبيقاتها : الإضاءة ، تحسين شاشات العرض ، أجهزة الإستشعار البيولوجي ، والخلايا الشمسية . [6]

❖ رنين البلازمون السطحي (SPR) :

وتحدث ظاهرة البلازمونات السطحية نتيجة الإثارة المتماسكة للإلكترونات الحرة على سطح المواد النانوية، مما يؤدي إلى تذبذبات جماعية تتفاعل مع الضوء المطبق عند أطوال موجية محددة تعتمد على حجم وشكل الجسيمات وخصائص البيئة المحيطة بها. تؤدي هذه التذبذبات إلى امتصاص ضوئي مكثف في نطاق ضيق من الطيف، مما يعزز من خواص المواد النانوية بشكل كبير. ومن أبرز تطبيقاتها الحيوية والتكنولوجية: تحفيز التفاعلات الكيميائية، أجهزة الاستشعار الحيوية، العلاج الضوئي للسرطان، وكذلك في مجال التصوير البصري [6]، [7].

III.2.2. الخواص الحفزية :

تُستخدم الجسيمات النانوية كمحفزات فعالة في العديد من التفاعلات الكيميائية نظرًا لما تمتاز به من مساحة سطحية كبيرة بالنسبة لحجمها، مما يعزز من نشاطها التحفيزي ويُسرّع من سرعة التفاعلات. وهذا ما يجعلها خيارًا مثاليًا في مجالات مثل إنتاج الوقود الحيوي وتنقية المياه، حيث تلعب دورًا حيويًا في تحسين كفاءة العمليات وتقليل التكاليف [8]، ومن الأمثلة البارزة على ذلك استخدام جسيمات الذهب والبلاتين النانوية في المحفزات الصناعية، والتي تتيح توفير كميات أقل من المعادن الثمينة مع الحفاظ على أداء عالٍ [9]. علاوة على ذلك، يمثل التحفيز النانوي نقطة التقاء بين الحفز المتجانس وغير المتجانس، حيث تجمع الجسيمات النانوية بين مزايا كلا النوعين، مما يوفر حلولاً مبتكرة لمشكلات التحفيز التقليدية ويعزز من تطبيقاتها في الصناعات الكيميائية المتقدمة [10].

تستخدم المواد النانوية كمحفزات غير متجانسة بفضل ارتفاع نسبة السطح إلى الحجم التي تتميز بها. إذ تمتلك البلورات النانوية مساحة سطحية كبيرة، مما يزيد من عدد المواقع التفاعلية المتاحة، بينما يساهم صغر حجمها في التقليل من مسافة الانتشار داخل الجسيم، وبالتالي يزيد من معدل الانتشار وسرعته، وهو ما يعزز من كفاءة التفاعلات الكيميائية. هذه الخصائص الفريدة على مقياس النانو تُعد القوة الدافعة لتحسين الحركية الكيميائية، مما يسمح بحدوث التحولات الكيميائية في ظروف أكثر اعتدالًا مقارنة بالمواد التقليدية ذات الحجم الكبير. بالإضافة إلى ذلك، يؤدي ارتفاع نسبة الذرات السطحية في الجسيمات النانوية إلى زيادة الأسطح غير المشبعة، وارتفاع الطاقة السطحية، مما يعزز النشاط السطحي للمواقع الفعالة و يجعل هذه الجسيمات أكثر نشاطًا وتفاعلاً. ومن جهة أخرى، تتفاعل الجسيمات النانوية مع جزيئات البيئة المحيطة بهدف تقليل الطاقة السطحية، مما يساهم في تقليل حجم الجسيمات وزيادة المساحة السطحية الإجمالية، وبالتالي زيادة عدد الذرات غير المشبعة على السطح وتعزيز التفاعل الكيميائي [11]، [12].

III.3.2. الخواص المغناطيسية :

تُظهر الجسيمات النانوية المغناطيسية (MNPs) خصائص فريدة مثل المغناطيسية الفائقة (superparamagnetism) وهي ما يشير إليه "عدم انعكاس المجال"، مما يعني أنها تُظهر مغناطيسية فقط عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي، وتفقد مغناطيسيتها بالكامل عند إزالة المجال. هذه الخاصية تسمح لها بأن تتصرف كذرة مغناطيسية ضخمة ولكنها لا تحتفظ بمغناطيسية متبقية. بالإضافة إلى ذلك، تتميز بنسبة مساحة سطح إلى حجم عالية، مما يعزز تفاعلها مع الجزيئات الأخرى، وسهولة الانتشار في السوائل، وقدرتها على العمل كمواد مغناطيسية فائقة الأهمية في التطبيقات الحيوية والصناعية [13].

يتم تصنيع هذه الجسيمات باستخدام معادن وسبائك وأكاسيد مختلفة تمتاز بمستويات مغنطة وتشبع عالية، بهدف تحسين كفاءتها ووظائفها .

وقد أثبتت الجسيمات النانوية المغناطيسية فعاليتها في توصيل الأدوية، بفضل قدرتها على الإستهداف المغناطيسي الدقيق وإستجابتها للتحكم الخارجي بالمجال المغناطيسي وتأثيرها على الخلايا . كما تُعد الجسيمات النانوية المغناطيسية (MNPs) من الخيارات الواعدة في علاج العديد من الأمراض والحالات المرضية، بما في ذلك بعض الإضطرابات العصبية، والمعالجة الحرارية المغناطيسية (hyperthermia) للأورام، وعلاج فقر الدم الناتج عن نقص الحديد، فضلاً عن دورها المتنامي في تطبيقات هندسة الأنسجة^[14].

III.4.2. الخواص الميكانيكية:

تتميز الجسيمات النانوية بخصائص ميكانيكية غير عادية مقارنةً بالمواد كبيرة الحجم ، ويعود ذلك بشكل أساسي إلى تأثيرات السطح البنينة والواجهات النانوية، مثل البيئة الإلكترونية، نقل الشحنة، التفاعل المغناطيسي . ويُعزى هذا السلوك الفريد إلى الحجم الصغير للجسيمات ومساحة سطحها العالية، مما يزيد من التفاعلات بين الجسيمات النانوية بعضها مع بعض أو مع الأسطح المحيطة بها. وتُعد قوى فاندرفالس من أهم قوى التفاعل المؤثرة، والتي تتضمن ثلاث مكونات رئيسية: قوى كيسوم (بين الجزيئات القطبية)، قوى ديباي (بين الجزيئات القطبية وغير القطبية)، وقوى لندن (بين الجزيئات غير القطبية). بالإضافة إلى ذلك، تساهم قوى أخرى مثل القوى الكهروستاتيكية للطبقة المزدوجة، القوى الكهربائية، القوى الشعرية (العادية والجانبية)، قوى الذوبان، والقوى الهيكلية، في تعزيز الخصائص الفريدة لهذه الجسيمات. إن فهم هذه التفاعلات يُعد أساسياً في تطوير التطبيقات المتقدمة في مجال تقنية النانو^[15].

III.5.2. الخواص البيولوجية :

إن تصغير حجم جزيئات المواد إلى أقل من 100 نانومتر يجعلها مثالية للهندسة الحيوية والإستخدام الطبي الأمثل إذ تعمل على تحسين التوافق الحيوي وزيادة كفاءتها العلاجية ومن تطبيقاتها :

❖ **توصيل الأدوية :** للمواد النانوية إمكانية على نفاذ وإختراق الموانع والحواجز البيولوجية مما يسهل وصول الأدوية والبروتينات والعقاقير العلاجية إلى المنطقة المستهدفة عبر الأغشية والأوعية الدموية الدقيقة وبالتالي يقلل من التكلفة ومعاونة الأم المتواصل^[16].

❖ **مضادات حيوية بديلة :** يمكن استخدام الجسيمات النانوية لتطوير مضادات حيوية جديدة تتغلب على مشكلة مقاومة البكتيريا للمضادات الحيوية التقليدية. يمكن لهذه الجسيمات النانوية، على سبيل المثال، ثقب جدران البكتيريا بواسطة الببتيدات الحلقية ذاتية التجمع، مما يمنع البكتيريا من تطوير مقاومة لهذه المضادات الحيوية. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تساعد في تجنب الآثار الجانبية غير المرغوب فيها التي قد تسببها المضادات الحيوية التقليدية^[17].

III.3. تصنيف المواد النانوية :

III.1.3. تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها :

يمكن تصنيف الجسيمات النانوية وفقاً لعدد الأبعاد النانوية^[18] كما يلي :

أ. جسيمات نانوية صفرية البعد 0D:

تعد أكثر الأنواع شيوعاً ، تتميز بأبعاد (الطول ، العرض ، الإرتفاع) أصغر من 100 نانومتر من أمثلتها العناقيد النانوية ، النقاط الكمومية ، الفوليرينات والأغلفة النانوية [18].

ب. جسيمات نانوية أحادية البعد 1D:

هي مواد ذات بعد واحد فقط (القطر أو السمك) في نطاق النانو ، يزيد طولها عن 100 نانومتر ومن أمثلتها الأنابيب النانوية ، الألياف النانوية [18].

ج. جسيمات نانوية ثنائية البعد 2D:

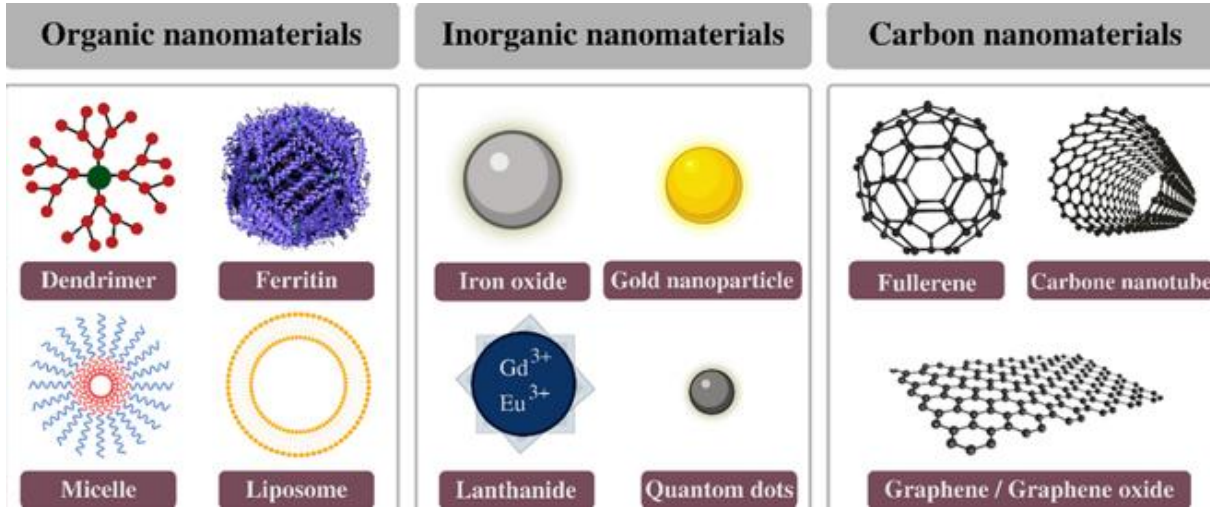
هي مواد ذات بعد واحد في نطاق النانو (السمك) وذو بعدين خارج نطاق النانو من أمثلتها الطلاء النانوي، الأغشية النانوية والطبقات النانوية [18].

د. جسيمات نانوية ثلاثية البعد 3D:

هي مواد ذات أبعاد ثلاثية خارج نطاق مقياس النانو (أكبر من 100 نانومتر) ومن أمثلتها المركبات النانوية وحزم الألياف النانوية [18].

III. 2.3. تصنيف المواد النانوية حسب تركيبها الكيميائي :

يتم تصنيف الجسيمات النانوية NPs بناءً على تركيبها إلى أربع فئات [19] كما هو موضح في الشكل (2.III).



الشكل (2.III): تصنيف الجسيمات النانوية حسب تركيبها [20].

1. المواد النانوية العضوية :

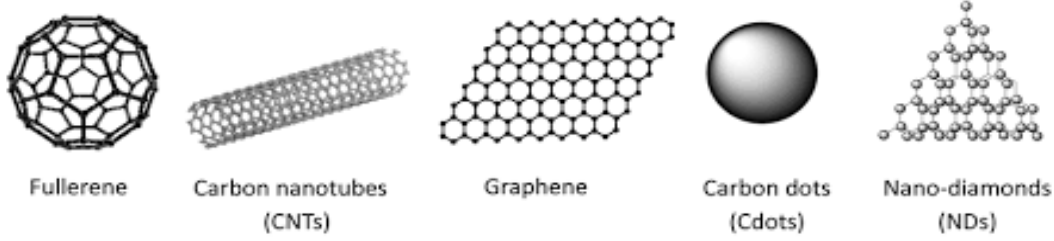
تشمل هذه الفئة على المواد النانوية المصنوعة من البروتينات ، الكربوهيدرات ، الدهون ، و البوليمرات ، ومن أمثلتها : النانوكبسولات (Nanocapsules) ، الجسيمات الشحمية ، المذيلات ومجمعات البروتين (الفيرتين). وهي جسيمات تمتاز بعدم السمية وقابلة للتحلل الحيوي [21].

2. المواد النانوية غير العضوية :

تشمل هذه الفئة على المواد النانوية الغير مصنوعة من الكربون أو المواد العضوية ومن أمثلتها : المواد المعدنية ، السيراميك و أشباه الموصلات . تمتاز بخصائص بصرية ، كهربائية ، حرارية ، مغناطيسية وبيولوجية فريدة [22] .

3. المواد النانوية ذات الأساس الكربوني :

وتشمل هذه الفئة على الجسيمات النانوية المصنوعة فقط من ذرات الكربون ومن أمثلتها : الفوليرين ، أسود الكربون، الجرافين ، أنابيب الكربون النانوية ، ألياف الكربون النانوية [22] ، كما هو موضح في الشكل (3.III)



الشكل (3.III): أنواع المواد النانوية ذات الأساس الكربوني [23].

4. المواد النانوية المركبة :

تتكون المواد النانوية المركبة من جسيمات نانوية مدمجة مع جسيمات نانوية أخرى، أو من جسيمات نانوية مدمجة مع مواد كبيرة الحجم. تُستخدم هذه المواد بالفعل لتحسين الخواص الميكانيكية والحرارية، بالإضافة إلى عملها كمثبطات لهب، في مجموعة واسعة من التطبيقات تشمل قطع غيار السيارات ومواد التعبئة والتغليف [24].

III.4. أشكال المواد النانوية :

يمكن تصنيع المواد النانوية على عدة أشكال وذلك بناءً على نسبة العرض إلى الارتفاع، [25] ونذكر منها مايلي :

III.4.1. النقاط الكمية :

هي جسيمات نانوية شبه موصلة ، يتراوح حجمها عادة بين 1.5 إلى 10 نانومتر. تتميز بخصائص إلكترونية وبصرية فريدة تعتمد بشكل كبير على حجمها وتركيبها الكيميائي، وذلك نتيجة للتأثيرات الكمومية التي تظهر عند تقليص أبعاد المادة إلى هذا النطاق النانوي ، ومن خصائصها الثبات الضوئي الفائق وإزاحة ستوكس الكبيرة [26].

III.4.2. الأسلاك النانوية :

وهي أسلاك رقيقة جداً بأقطار في نطاق النانو مصنوعة من مواد مختلفة كالمعادن (الذهب والفضة) ، أو أشباه الموصلات (كالسيلكون ، وأكسيد الزنك) ، تمتاز بنسب أبعاد عالية ، موصلة كهربائية ممتازة ، وخصائص بصرية قابلة للضبط .وإعتماداً على تركيبها وأبعادها لها أشكال مقطع عرضية مختلفة : دائرية ، مربعة ، مثلثية و سداسية [27].

III.4.3. الأنابيب النانوية :

هي عبارة عن شرائح مطوية بشكل إسطواني ، يتراوح قطرها من 1 إلى 100 نانومتر وطولها يبلغ 100 ميكرومتر ، تصنع من مواد عضوية (كربون) أو مواد غير عضوية (أكاسيد الفناديوم ، أكسيد التيتانيوم والمنغنيز). تعد من المواد الأكثر أهمية نظراً

لتركيبها وخصائصها المميزة وإستخداماتها الواسعة في التطبيقات الصناعية والعملية وفي الأجهزة الطبية والحيوية. تمتاز بالقوة والصلابة ، الناقلية الكهربائية ، تأخذ مقاطعها العرضية أشكالاً متعددة: مستقيمة ، لولبية ، متعرجة ، ومخروطية [28].

III.4.4. الألياف النانوية :

هي مواد نانوية ذات قطر يقل عن 100 نانومتر، تُصنع من جزيئات البوليمرات. تتميز هذه الألياف بصعوبة التحكم في استمراريته، استقامتها، وترتيبها، وهو ما يمنحها خواص ميكانيكية مميزة مثل الصلابة وقوة الشد. وبفضل هذه الخصائص، تُستخدم الألياف النانوية كمرشحات فعالة في تقنيات معالجة السوائل والغازات، كما تجد تطبيقات واسعة في المجالات الطبية، الصناعية، والعسكرية. تتنوع أشكال الألياف النانوية بين الألياف المستقيمة والحلزونية [29].

III.4.5. الكرات النانوية :

الكرات النانوية هي جسيمات نانوية كروية دقيقة يتراوح قطرها بين 1 و500 نانومتر، تصنع عادة من مواد مثل المعادن، أكاسيد المعادن، البوليمرات، والسيراميك. تتميز هذه الجسيمات بنسبة عالية من مساحة السطح إلى الحجم، مما يزيد من تفاعلها الكيميائي. كما يتيح حجمها الصغير إمكانية اختراق الأنسجة بسهولة، مما يجعلها وسيلة فعالة لتوصيل الأدوية مباشرة إلى الهدف. بالإضافة إلى ذلك، تستخدم الكرات النانوية لتحسين خصائص المواد المركبة، مما يعزز من أدائها في التطبيقات المختلفة. [30].

III.4.6. حلقات النانو/حلزونات النانو/نوابض النانو :

وهي هياكل نانوية تتكون من مواد نانوية كالكربون والسيليكون ، تمتاز بالمرونة والمتانة ، قوة ميكانيكية عالية ، لها أشكال مختلفة: الحلقات مغلقة ، الحلزونات النانوية أو النوابض النانوية [31].

III.5. العوامل المؤثرة على تصنيع المركبات النانوية لأكاسيد المعادن :

يعد تصنيع الجسيمات النانوية عملية معقدة تتأثر بعدة عوامل تحدد حجمها ، شكلها ، توزيعها ، وخصائصها. تشمل العوامل على مايلي [32]، [33]:

1. طريقة التصنيع :

إن لطريقة التخليق المختارة لإنتاج الجسيمات النانوية تأثير كبير على خصائصها مثل : الحجم ، الشكل ، التوزيع ، وخصائص السطح. إذ تتراوح الطرق بين التقنيات الفيزيائية بإستخدام الإجراءات الميكانيكية إلى بروتوكولات كيميائية و بيولوجية بإستخدام مختلف المواد الكيميائية العضوية أو الغير العضوية والكائنات الحية .

2. درجة الحرارة وسرعة التسخين :

يمكن أن تؤثر درجة الحرارة بشكل كبير على حجم وشكل NPs بالإضافة إلى سرعة التشكيل إذ تزيد درجات الحرارة المرتفعة من سرعة وكفاءة بعض الكائنات الحية الدقيقة في تخليق NPs.

3. الرقم الهيدروجيني :

يمكن أن تكون لدرجة الحموضة في المحلول تأثيرات مهمة على تكوين وإستقرار NPs، حيث تؤثر مستويات الرقم الهيدروجيني في خصائص وسط التفاعل ومنه على حجم وملمس الجسيمات النانوية المركبة. فعلى سبيل المثال تؤدي قيم الرقم الهيدروجيني في

الظروف الحمضية إلى تشكيل NPs أصغر في حين أن الظروف القاعدية تؤدي إلى تشكي NPs ذات حجم أكبر.

4. المذيب :

يمكن أن يؤثر المذيب المستخدم على قابلية ذوبان المواد الأولية ومعدل إنتشار الأيونات ، مما يؤثر على عمليات النمو كما له دور في تشتت وإستقرار الجسيمات النانوية.

5. عوامل التثبيت :

غالبًا ما تُضاف المواد الخافضة للتوتر السطحي أو البوليمرات أو عوامل التثبيت لمنع تكتل الجسيمات النانوية والتحكم في حجمها وشكلها وذلك عبر الإمتصاص على سطحها.

6. زمن التفاعل :

يُعد الزمن اللازم لتشكيل الجسيمات النانوية من العوامل الأساسية التي تؤثر بشكل مباشر على حجم الجسيمات وتوزيعها وشكلها البنوي. ولهذا، فإن فهم هذه العوامل ومراقبتها بدقة يُعد أمرًا بالغ الأهمية من أجل التحكم في خصائص المواد النانوية وتحقيق الأداء المطلوب في التطبيقات المختلفة.

7. تركيز المواد الأولية :

يؤثر تركيز الملح المعدني أو المادة الأولية المستخدمة في عملية التصنيع على تشكل الجسيمات النانوية ، حيث يؤدي أي تغيير في تركيز هذه المواد إلى تكوين جسيمات نانوية أكبر أو أصغر حجمًا .

III.6. طرق تحضير الجسيمات النانوية :

على العموم، يمكن تصنيف طرق تحضير الجسيمات النانوية إلى فئتين رئيسيتين تتضمنان طرقًا مختلفة الأسلوب كما هو موضح في الشكل :

❖ **من الأعلى الى الأسفل :** تتضمن هذه الطريقة النهج التدميري للنظام من الجزيئات الكبيرة إلى الصغيرة وتحويلها إلى مواد نانوية بالحجم والشكل المطلوب^[34] ، ومن طرق التصنيع الأكثر إستخداماً : الإستئصال بالليزر ، الطحن الميكانيكي ، الطباعة النانوية الضوئية^[35] .

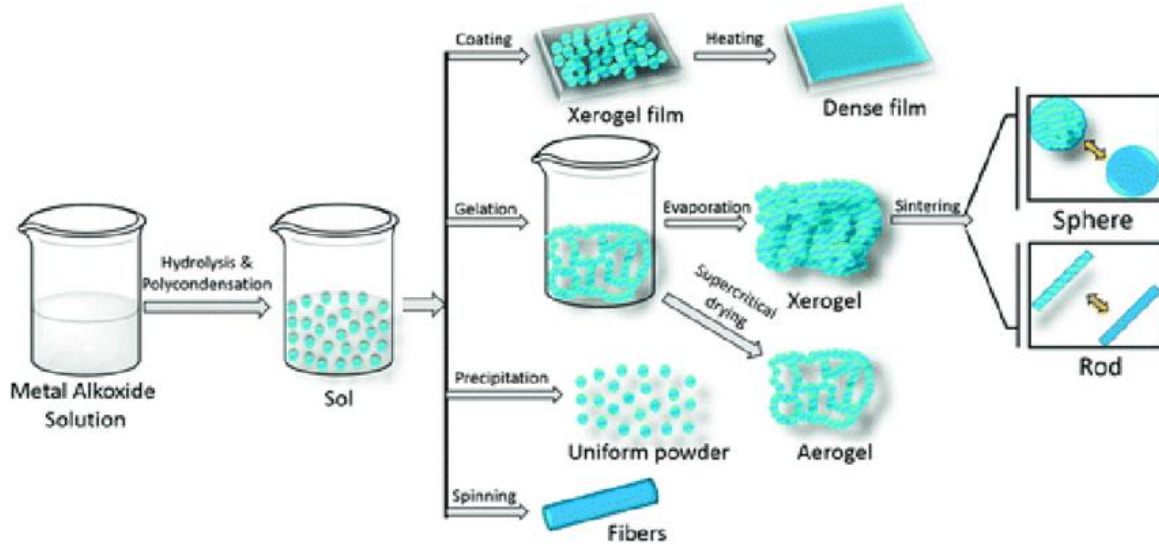
❖ **من الأسفل الى الأعلى :** تتضمن هذه الطريقة النهج التصاعدي الذري أو الجزيئي كمصدر للمادة التي يتم فيها التجميع الذاتي للذرات و تحويلها كيميائياً إلى جزيئات نانوية^[36] ، حيث تستخدم أثناء التجميع الذاتي قوى فيزيائية تعمل ضمن المجال النانوي من أجل دمج الوحدات للحصول على هيكليات مستقرة ذات حجم أكبر^[37] ، ومن طرق التصنيع الأكثر إستخداماً: طريقة سائل-هلام ، الترسيب الكيميائي ، التحلل الحراري ، التخليق الحيوي (نحج الكيمياء الخضراء) .

III.6.1. توليف NPs بواسطة Sol- Gel :

هي تقنية قائمة على المحاليل الكيميائية لتصنيع جسيمات نانوية من أكاسيد نانوية نقية ، متكافئة وأحادية التشتت ، إذ تعتمد على تفاعلات التحلل المائي والتكثيف المتعدد لسلائف معدنية أو فلز أو عنصر فلز محاط بروابط تفاعلية مختلفة لتكوين نظام غرواني يسمى Sol ، والذي يترتب عنه إزالة المذيبات أو تفاعل كيميائي للإنتقال من نظام المحلول الكيميائي السائل Sol إلى المرحلة الصلبة gel مع مراعاة التحكم بدرجة الحموضة pH^[38] .

وتتميز هذه الطريقة بمايلي [39]:

- ✓ سهولة التنفيذ والتكلفة المنخفضة
- ✓ كفاءة إنتاجية عالية
- ✓ التحكم الجيد في حجم وخصائص الجسيمات النانوية
- ✓ إمكانية الحصول على جزيئات ذات أطوار غير متبلورة نقية
- ✓ تخليق مركبات موحدة في شكل أكاسيد مركبة
- ✓ القدرة على التحكم في البنية المجهرية والخواص السطحية للمواد النانوية .



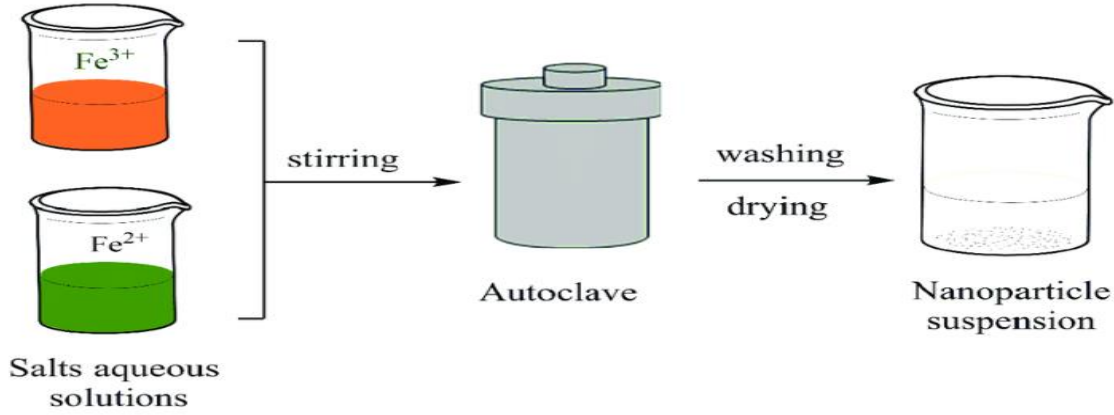
الشكل (4.III):مخطط تمثيلي لمبدأ تقنية Sol-gel [40].

III.2.6. توليف NPs عن طريق المعالجة الحرارية المائية :

تشتمل المعالجة الحرارية المائية على تقنيات مثل التوليف الحراري المائي ، نمو البلورات الحرارية ، التحول الحراري المائي ، والتلبيد الحراري المائي ، وهي طريقة تستخدم لتخليق أكاسيد المعادن والمركبات المعدنية ذات الهياكل البلورية المختلفة، إذ تعتمد على تفاعل كيميائي غير متجانس في وجود مذيب (مائي أو غير مائي) في نظام مغلق مع مراعاة عوامل محددة متمثلة في الماء ، درجة الحرارة ، والضغط [41].

وتتميز هذه الطريقة بمايلي :

- ✓ النقاء العالي للمواد
- ✓ توليف بلورات وجسيمات نانوية كبيرة الحجم ، عالية الجودة مع التحكم في محتواها وتكوينها .



الشكل (5.III): مخطط توضيحي لعملية المعالجة المائية الحرارية [41].

III.3.6. التخليق الحيوي الأخضر للجسيمات النانوية:

يتم تصنيع جسيمات أكاسيد المعادن بعدة طرق مثل التخليق الحراري المائي ، طريقة السائل-هلام، الترسيب الكيميائي ، ورغم فعاليتها إلا أن هذه الطرق تعتمد غالبًا على مواد كيميائية سامة وخطرة على الإنسان والبيئة، بالإضافة إلى حاجتها لوقت طويل وتكاليف وطاقة مرتفعة ، كما أن الجسيمات النانوية المنتجة غالبًا ما تكون غير مستقرة، حيث تتكثف بسرعة إذا لم تُضاف عوامل مثبتة. ولذلك أصبح من الضروري التوجه نحو استخدام أنظمة بيولوجية أكثر استدامة، أقل تكلفة وصديقة للبيئة قادرة على إنتاج جسيمات نانوية متجانسة ذات أبعاد صغيرة ومساحة سطحية كبيرة، مما يعزز من جودة ونقاء النواتج النانوية [42]. ولقد تم إثبات قدرة العديد من الأنظمة البيولوجية المتمثلة في نواتج أيض الكائنات الحية الدقيقة (فيروسات ، بكتيريا ، الخميرة، الطحالب) و المستخلصات النباتية على إرجاع أيونات المعادن الإنتقالية إلى جسيمات نانوية من أكسيد المعدن وذلك من خلال القدرات الإختزالية للمركبات العضوية (الفلافونيدات ، الأحماض الأمينية والكربوكسيلية ، الفينولات والبروتينات) والتي بدورها تتميز بخصائص نيكولوفيلية ، إستقطابية ، تكوين روابط هيدروجينية ، والقدرة على خلب أيونات المعادن . وعند المقارنة بين هذه النظم، يُعتبر التخليق الحيوي باستخدام الكتلة الحيوية النباتية هي من أنجح الطرق الفعالة والسريعة إذ تتمتع بنبات أعلى وسمية أقل ، مما دفع العلماء إلى تصنيع الجسيمات النانوية من المستخلصات النباتية المتنوعة وإستخدامها في العديد من التطبيقات [42]، [43].



الشكل (6.III): مخطط تمثيلي للتخليق الحيوي الأخضر [44].

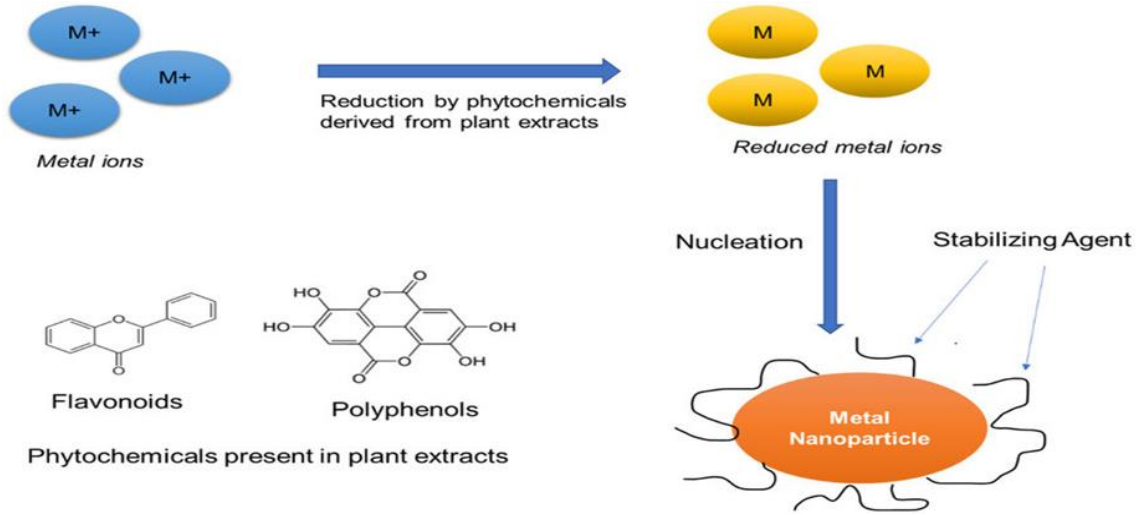
7.III. آلية التحضير الأخضر :

بشكل عام تنقسم آلية تصنيع الأكاسيد المعدنية في المستخلصات النباتية إلى ثلاث مراحل رئيسية [45]:

(أ) - **مرحلة التنشيط** : يحدث من خلالها الإختزال الحيوي الذي يعمل على انتقال أيونات المعادن من حالات الأكسدة الأحادية و ثنائية التكافؤ الى حالات التكافؤ الصفرية وإنتاج ذرات المعدن المختزلة ، وذلك بواسطة الجزيئات الحيوية الموجودة في المستخلص النباتي .

(ب) - **مرحلة النمو** : يتم خلالها دمج الجسيمات النانوية (NPs) الصغيرة المجاورة لتكوين جزيئات أكبر حجماً ذات أشكال مختلفة (خطية ، مثلثة ، سداسية ، أو مكعبة) ، والتي يصاحبها زيادة في الإستقرار الديناميكي الحراري .

(ج) - **مرحلة الانتهاء** : تصل الجسيمات النانوية إلى أقصى نشاط ممكن، حيث يكتمل نموها ويتشكل تركيبها النهائي . ويتم خلال هذه المرحلة تثبيت سطح الجسيمات بواسطة مجموعات وظيفية عضوية مانحة وساحبة للإلكترونات، مما يساهم في استقرارها وتحسين خصائصها الوظيفية.



الشكل (7.III): آلية التحضير الأخضر للجسيمات النانوية [46].

8.III. نظرة عامة حول أكاسيد الحديد :

1.8.III. معدن الحديد :

يُعد الحديد معدناً أساسياً ووفيراً على سطح الأرض، وقد عُرف منذ القدم بدوره المحوري في تطور الحضارات، نظرًا لاستخدامه الواسع في تصنيع المواد الهيكلية. يتواجد في الطبيعة بأشكال متعددة معقدات جزيئية ، و غرويات ، و أكاسيد ، و هيدروكسيدات ، كما يدخل في تكوين العديد من المكونات البيولوجية مثل الهيموغلوبين. يستخدم على نطاق واسع في مجالات الصناعة المختلفة، بما في ذلك السبائك المعدنية ، الأصباغ، المواد المغناطيسية، والمحفزات [47].

يُصنف الحديد كعنصر كيميائي ينتمي إلى سلسلة العناصر الانتقالية، يتميز بالعدد الذري 26 ($Z = 26$). في شكله النقي، يعد معدناً كثيفاً ومغناطيسياً، يتمتع بدرجة انصهار عالية تبلغ حوالي 1538 درجة مئوية، كما يتميز بمعامل تمدد حراري منخفض،

مما يجعله مناسبًا للاستخدام في البيئات التي تتعرض لتغيرات حرارية كبيرة. يُعد الحديد موصلًا جيدًا للحرارة، وتعود بنية إلكتروناته إلى التوزيع $3d^6 4s^2$ [Ar]، مما يمنحه القدرة على تكوين حالتين أكسدة مستقرتين هما $II+$ و $III+$. للحديد أربعة نظائر مستقرة، أكثرها وفرة هو النظير Fe^{56} بنسبة 91.754%، يليه Fe^{54} بنسبة 5.845%، ثم Fe^{57} بنسبة 2.119%، وأخيرًا Fe^{58} بنسبة 0.282%. تُعد هذه الخصائص الفيزيائية والكيميائية أساسًا لاستخدام الحديد على نطاق واسع في الصناعات المختلفة، خاصة في صناعة الفولاذ والبناء^[47].

III.2.8. أوكاسيد الحديد :

تُعد أكاسيد الحديد من المركبات الكيميائية الشائعة التي تتكوّن نتيجة تفاعل الحديد مع الأكسجين. وهي واسعة الانتشار في الطبيعة، حيث تتواجد في قشرة الأرض على شكل صخور وخامات معدنية، كما توجد في الماء نتيجة عمليات التآكل بالمياه أو في مجاري الأنهار. بالإضافة إلى ذلك، فإن أكاسيد الحديد موجودة في الكائنات الحية، بما في ذلك جسم الإنسان، والحيوانات، والنباتات، حيث تلعب دورًا مهمًا في العديد من العمليات الحيوية. وتشمل هذه المركبات عدة أنواع، منها أكاسيد الحديد النقية (FeO ، Fe_2O_3 ، Fe_3O_4)، وهيدروكسيدات الحديد ($Fe(OH)_2$ ، $Fe(OH)_3$)، بالإضافة إلى مركبات أكسيد-هيدروكسيد ($FeO(OH)$)، والتي غالبًا ما يُشار إليها باسم أكاسيد الحديد. والجدول (1.III) يلخص أهم هذه المركبات^[48].

الجدول (1.III): قائمة أكاسيد الحديد، وهيدروكسيدات الحديد، و أكاسيد الهيدروكسيد^[48].

Oxides	Hydroxides	Oxy-hydroxides
FeO, iron(II) oxide(wüstite)	Iron(II) hydroxide (Fe(OH) ₂)	Goethite (α -FeOOH)
Fe ₃ O ₄ , iron(II,III) oxide (magnetite)	Iron(III) hydroxide(Fe(OH) ₃) (bernalite)	Akaganéite (β -FeOOH)
Fe ₂ O ₃ , iron(III) oxide	/	Lepidocrocite (γ -FeOOH)
α -Fe ₂ O ₃ , Hématite	/	Feroxyhyte (δ -FeOOH)
β -Fe ₂ O ₃	/	Ferrihydrite(Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O approx)
γ -Fe ₂ O ₃ , maghemite	/	/
ϵ -Fe ₂ O ₃	/	/

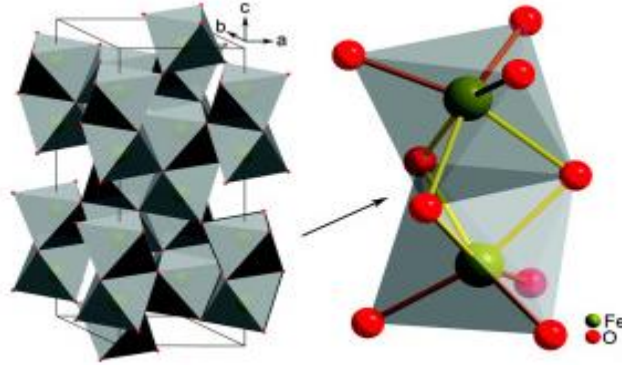
II.3.8. أطوار أكاسيد الحديد :

تتكون أكاسيد الحديد من ستة أكاسيد رئيسية تشمل: الهيماتيت (α -Fe₂O₃)، والمغنتيت (Fe_3O_4)، الماجيميت (γ -Fe₂O₃)، (β -Fe₂O₃)، (ϵ -Fe₂O₃)، والوستيت (FeO). في معظم في هذه الأكاسيد يكون الحديد في حالة تأكسد ثلاثية التكافؤ Fe (III)، باستثناء FeO ، حيث يكون الحديد في حالة تأكسد ثنائية Fe (II)، والمغنتيت (Fe_3O_4) الذي يتميز بوجود الحديد في حالتين تأكسد مختلفتين (ثنائية Fe (II) و ثلاثية Fe (III)). ومن ناحية أخرى، يوجد لأكسيد الحديد (Fe_2O_3) أربعة أشكال

متعددة، اثنان منها شائعان في الطبيعة الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) والماجميت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، بينما الشكلان الآخران ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) يتواجدان فقط على هيئة جسيمات نانوية صناعية. يتميز كل شكل متعدد بخصائص مغناطيسية فريدة، حيث يظهر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مغناطيسية ضعيفة، و $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بارامغناطيسية، و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مغناطيسية حديدية، بينما يتمتع $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بمغناطيسية غير خطية أو مضادة للمغناطيسية. تتيح هذه الخصائص المتنوعة استخدامات محددة لكل نوع من أكاسيد الحديد ، خصوصاً عند درجة حرارة الغرفة^[49].

1.3.8.II الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) :

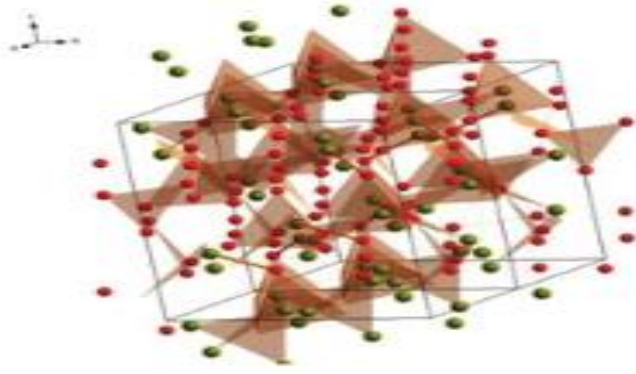
يُعد معدن الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) أقدم المعادن المعروفة لأكسيد الحديد، ويُعرف بعدة أسماء مثل أكسيد الحديد، المغرة الحمراء ، السبيكولانت، خام الكلى. يتواجد على نطاق واسع في الصخور والتربة، ويتميز بلونه الأحمر الدموي اللامع، كما يمكن أن يظهر باللون الأسود أو الرمادي عندما يكون في شكل متبلور خشن. في الطبيعة، له عدة أشكال، من أهمها الشكل المعدني المتماثل لشكل أكسيد الألمنيوم، والذي يعتمد على التعبئة الأيونية. يتخذ الهيماتيت شكلاً سداسياً معيناً مركزي الهيكل، حيث يشغل أيون الحديد الثلاثي التكافؤ (Fe^{3+}) مواقع ثمانية السطوح ضمن هذا الهيكل، كما هو موضح في الشكل (8.III). يتوافق هيكل التبلور مع المجموعة الفضائية R3c بمعلمات شبكة $a=5.036\text{\AA}$ و $c=13.749\text{\AA}$ ، وتحتوي كل وحدة هيكلية على ستة صيغ وحدات^[50].



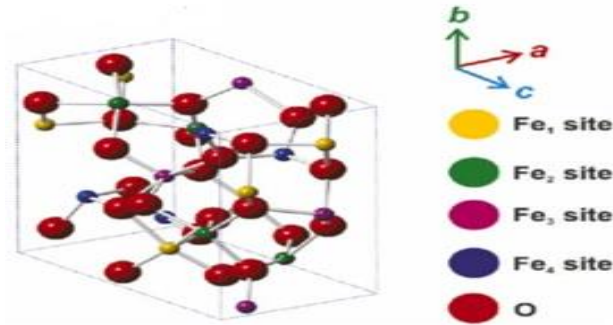
الشكل (8.III): التركيب البلوري للهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[50].

1.3.8.II $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

يُعد $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ أحد المتعدّدات النادرة والمستقرة لأكسيد الحديد، إذ لا يوجد في الطبيعة وإنما يُحضّر صناعياً على هيئة جسيمات نانوية أو أغشية رقيقة. يتميز هذا الطور بتركيب بلوري يتبلور في المجموعة الفراغية Ia3 مع ثابت شبكي يقارب $a=9.39\text{\AA}$ ، ويحتوي على حوالي ثماني صيغ وحدات ($Z=8$) في كل خلية بلورية. تشغل أيونات الحديد الثلاثي مواقع بلورية غير متكافئة (تتضمن مواقع رباعية ورباعية السطوح)، مما يمنحه خصائص مغناطيسية مميزة عند درجة حرارة الغرفة، إلا أن هذا الطور يُظهر سلوكاً مغناطيسياً ضعيفاً ولا يمر بانتقال مغناطيسي محدد كما في حالة $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[51].

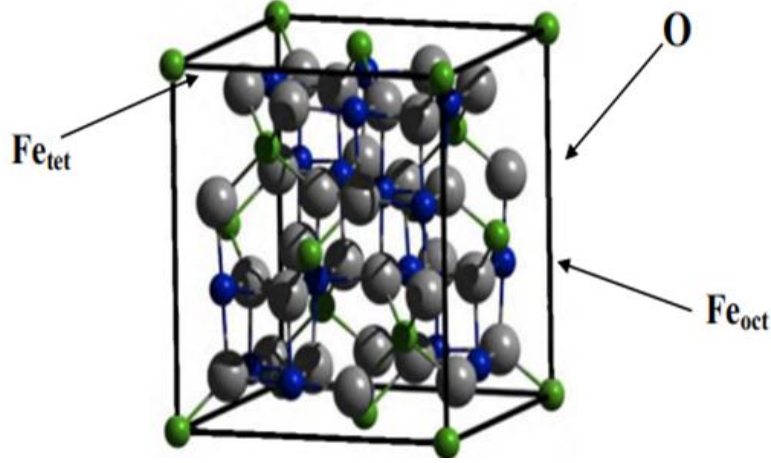
الشكل (9.III): التركيب البلوري لـ $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [52]: $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 3.3.8.II

يُعدّ الطور النانومتري لأكسيد الحديد $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ من الأطوار النادرة التي لا تظهر إلا عند أبعاد نانوية، إلا أنه يمكن تحضيره داخل مصفوفات بأشكال متعددة مثل الجسيمات النانوية، القضبان، أو الأسلاك. يتميز هذا الطور بكونه مرحلة وسطية بين الماجيميت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) والهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، وله بنية متعامدة تنتمي إلى المجموعة الفراغية $Pna2_1$ ، بمعلمات شبكة تبلغ: $a = 5.095 \text{ \AA}$ ، $b = 8.789 \text{ \AA}$ ، و $c = 9.437 \text{ \AA}$. تحتوي خلية الوحدة على ثماني صيغ وحدات، وتشغل أيونات الحديد ثلاثة مواقع بلورية ثمانية السطوح ($\text{Fe}_1, \text{Fe}_2, \text{Fe}_3$) بالإضافة إلى موقع واحد رباعي السطوح (Fe_4)، يحتوي على شغور أنيونية / كاتيونية جزئية تساهم في خصائصه المغناطيسية. تُضفي هذه البنية المميزة على $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خواصًا مغناطيسية فريدة تجعله مرشحًا واعدًا في تطبيقات التكنولوجيا النانوية والوسائط المغناطيسية، كما هو مبين في الشكل (10.III) [48], [53].

الشكل (10.III): التركيب البلوري لـ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [54]: Fe_3O_4 (Magnetite). 4.3.8.II

يُعد Fe_3O_4 المعروف بأكسيد الحديد المغناطيسي، أحد أهم الأكاسيد الحديدية وأكثرها شيوعًا في الطبيعة، يمتلك بنية إسبينية معكوسة (Inverted Spinel Structure) تنتمي إلى المجموعة الفراغية $Fd\bar{3}m$. يتكوّن هذا المركب من مزيج من أيونات الحديد Fe^{+2} و Fe^{+3} ، مما يُكسبه خصائص مغناطيسية قوية، ويجعله مسؤولاً رئيسيًا عن الخصائص المغناطيسية في الصخور الطبيعية. يتميز Fe_3O_4 بلونه الأسود اللامع، ويُعرف بعدة أسماء مثل: أكسيد الحديد الأسود، خام الحديد المغناطيسي، أكسيد الحديد (II,III)،

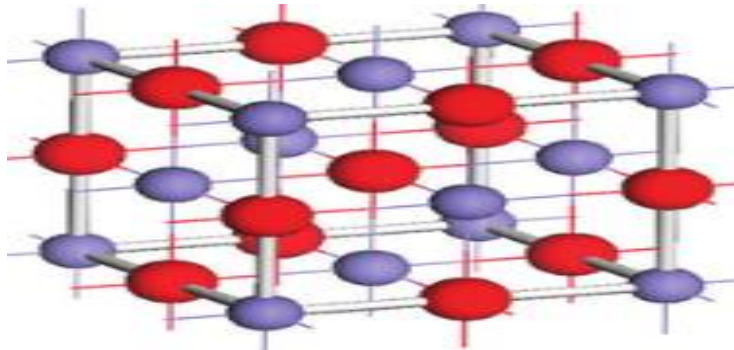
حجر التحميل، حجر هرقل، وأحياناً يُشار إليه بالفريت الحديدي. تتكون خلية الوحدة المكعبة له من ثمانية وحدات صيغة، ويبلغ ثابت الشبكة البلورية $a = 8.39 \text{ \AA}$. في هذه البنية، تُرتب أيونات الأكسجين O^{2-} في شبكة مكعبة محكمة، مما يسهم في استقرار التركيب البنيوي للمركب، ويجعله مادة مغناطيسية مثالية للعديد من التطبيقات الجيولوجية والصناعية [55]، [56].



الشكل (11.III): التركيب البلوري لـ Fe_3O_4 (Magnetite) [49].

5.3.8.II :FeO (Wüstite)

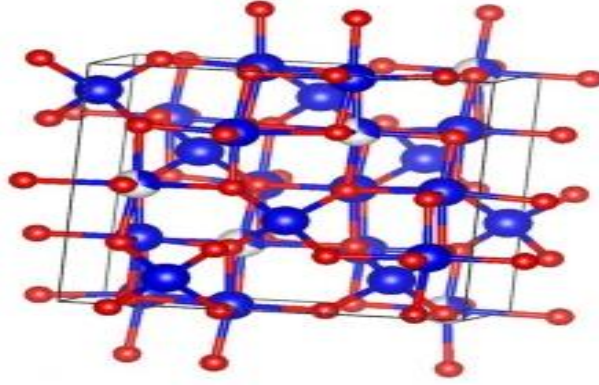
يُعد الفوستيت (FeO) أحد أكاسيد الحديد، ويتميز في حالته الطبيعية بلونه البني إلى الرمادي. يُحضّر عادةً بتسخين الحديد أو المغنتيت (Fe_3O_4) في أوعية محكمة الإغلاق عند درجات حرارة تتراوح بين 560 و 570 درجة مئوية. عند درجات حرارة أقل من ذلك، يتحلل الفوستيت عبر آلية من خطوتين، منتجًا الحديد المعدني ($\alpha-Fe$) والمغنتيت (Fe_3O_4). بلوريًا، يتبلور FeO في نظام أحادي الميل، وينتمي إلى المجموعة الفضائية $C2/m$ عند درجات حرارة منخفضة، حيث تُرتب ذرات الحديد والأكسجين في شبكة بلورية مميزة. وعند ضغوط تفوق 75GPa، يطرأ تحول بلوري يُنتج طورًا جديدًا من FeO أحادي الميل أيضًا، لكن ضمن المجموعة الفضائية $P2_1/m$ ، مما يشير إلى تغيرات في البنية الذرية تحت ظروف الضغط العالية [55]، [57].



الشكل (12.III): التركيب البلوري لـ FeO (Wüstite) [58].

6.3.8.II : ($\gamma-Fe_2O_3$) Maghemite

يُعد الماغهميت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) المنتج النهائي لعملية أكسدة أو تجوية معدن المغنتيت (Fe_3O_4) عند درجات حرارة منخفضة. يتميز هذا المركب ببنية إسبينل معكوسة (Inverted Spinel Structure) تشبه إلى حد كبير البنية البلورية للمغنتيت، إلا أن الماغهميت يختلف عنه بوجود شبكة بلورية معيبة، تتضمن تسعة مواضع شاغرة لأيونات الحديد، ما يمنحه خواصًا فيزيائية ومغناطيسية فريدة. يبلغ طول ضلع خلية الوحدة البلورية للماغهميت حوالي 8.337 \AA ، ويُصنف كمادة مغناطيسية فائقة (superparamagnetic) عند النطاق النانوي. ومع أن الماغهميت يمتاز بخواص مغناطيسية قوية، إلا أنه غير مستقر حراريًا، إذ يتحول تدريجيًا إلى الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، ذو البنية المعينية السطحية (Rhombohedral)، عند التعرض لدرجات حرارة تتراوح بين 250 إلى 750 درجة مئوية. أما درجة حرارة كوري (Curie Temperature) الخاصة به والتي تمثل الحد الذي يفقد عنده المادة مغناطيسيتها فقد تم تحديدها بشكل غير مباشر نظرًا لأنها عادة ما تتجاوز درجة حرارة الانعكاس، ويُقدَّر أنها تقع ضمن النطاق 590–675 درجة مئوية، ما يعكس استقراره المغناطيسي النسبي قبل حدوث التحول البنيوي [59].



الشكل (13.III): التركيب البلوري لـ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Maghemite [60].

III.4.8. تطبيقات الجسيمات النانوية لأكاسيد الحديد :

تُعد أكاسيد الحديد النانوية من المواد الحيوية التي أثبتت جدارتها في مجموعة واسعة من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية الحديثة، بفضل خواصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، لاسيما المغناطيسية منها. حيث تمثل خيارًا مثاليًا في مجال الإلكترونيات الدقيقة، وتدخل في تركيب أجهزة الاستشعار الحساسة، وتُستخدم كأشباه نواقل فعالة في تصنيع الدارات الإلكترونية وخلايا الوقود، بالإضافة إلى دورها الفعال في الطلاءات المضادة للتآكل، نظرًا لقدرتها العالية على مقاومة الظروف البيئية القاسية. وتبرز أهميتها أيضًا في مجال تنقية المياه، خصوصًا مياه الصرف الصحي، وذلك من خلال آليات متعددة تشمل الامتزاز، والاختزال، والتحفيز الضوئي، مما يتيح لها التخلص من مجموعة واسعة من الملوثات العضوية والمعادن الثقيلة بكفاءة عالية. كما تتميز بسهولة فصلها واسترجاعها من المياه باستخدام مجال مغناطيسي خارجي، مما يقلل من التكلفة التشغيلية ويحدّ من التأثير البيئي، ويجعلها خيارًا مستدامًا في تقنيات معالجة المياه، كما تلعب دورًا مهمًا كمحفزات نشطة في العديد من العمليات الصناعية الكيميائية [61].

ومن التطبيقات المتقدمة التي تتطلب مواد ذات خصائص مغناطيسية عالية الكفاءة، هي تقنيات تسجيل وتخزين البيانات، والتي تعتمد على جسيمات نانوية تتمتع بثبات مغناطيسي عالٍ، وقدرة على التحمل، ومقاومة للتآكل والاحتكاك. وفي هذا السياق، يُعد الماغيميتيت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) من أبرز أنواع أكاسيد الحديد المستخدمة، وذلك لامتلاكه ثباتاً كيميائياً ومغناطيسياً فائقاً، وشكلاً جسيمياً متجانساً، مما يجعله مادة مثالية للاستخدام في رؤوس التسجيل المغناطيسي، وأجهزة الكشف المغناطيسي الدقيقة، المستخدمة في القياسات الإلكترونية والمغناطيسية الحساسة. وتؤكد هذه الاستخدامات المتنوعة على الأهمية البالغة لأكاسيد الحديد النانوية كمادة واحدة في تقنيات المستقبل التي تتطلب أداءً عالياً واستقراراً طويل الأمد. [62]

من المعلوم أن الجسيمات النانوية المحضرة بالطرق البيولوجية (Bio-synthesized NPs) تمثل توجهاً واعداً في مجال الطب الحيوي، وذلك بسبب توافقها البيولوجي العالي، واستقرارها في مختلف الوسائط الفسيولوجية، فضلاً عن انخفاض سميتها وقدرتها على التحلل الحيوي داخل الجسم، وهي خصائص تجعلها ملائمة تماماً للاستخدامات السريرية الدقيقة [63]. وضمن هذا الإطار، أثبتت أكاسيد الحديد النانوية فاعلية كبيرة في تطوير تقنيات توصيل الأدوية (Drug Delivery Systems)، إذ تتكون هذه الجسيمات من نواة معدنية قابلة للتحلل بيولوجياً، تُعاد معالجتها بواسطة الخلايا الحيوية عبر مسارات التمثيل الطبيعي للحديد في الجسم [64]. وتستخدم هذه الجسيمات كحاملات وظيفية للأدوية، يمكن التحكم بحركتها وتوجيهها بدقة من خلال مجال مغناطيسي خارجي، ما يتيح إمكانية استهداف خلايا معينة دون التأثير على الأنسجة السليمة، وبالتالي تقليل الجرعة العلاجية الكلية والحد من الآثار الجانبية غير المرغوبة [65]، [66]. وبفضل هذه الخصائص، تميزت جسيمات أكسيد الحديد النانوية بتطبيقات واسعة النطاق في الطب، حيث تُستخدم كمضادات بكتيرية ومضادة للأكسدة، وفي ترميم الأنسجة التالفة، وإزالة السموم من السوائل الحيوية، بالإضافة إلى دورها في التصوير الطبي، لا سيما التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) نظراً لقدرتها العالية على تعزيز التباين الصوري. كما تُستخدم في الوسم الإشعاعي للخلايا لتتبع الأورام، وفي تطبيقات التشخيص داخل المختبر (In Vitro Diagnostics - IVD) من خلال أجهزة الاستشعار المغناطيسية الدقيقة، مما يجعلها من أهم المواد النانوية المستخدمة حالياً في مجال الطب التشخيصي والعلاجي المتقدم [67].

III.9. الجزء العملي :

III.9.1. المواد وطرق الدراسة :

كل المواد الكيميائية والمحاليل والأجهزة المعتمدة في هذا الفصل مبيّنة في الملحق I.

III.9.2. المنهجية المعتمدة :

تناول هذا الفصل، دراسة التخليق الأخضر للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد باستخدام المستخلصات النباتية، مع التركيز على توصيف خصائصها الفيزيائية والكيميائية، وتقييم نشاطها البيولوجي والتحفيزي، بهدف استكشاف إمكاناتها في التطبيقات الطبية والبيئية المختلفة.

III.9.1.2. جمع وتحضير المستخلصات النباتية :

أ) جمع النباتات :

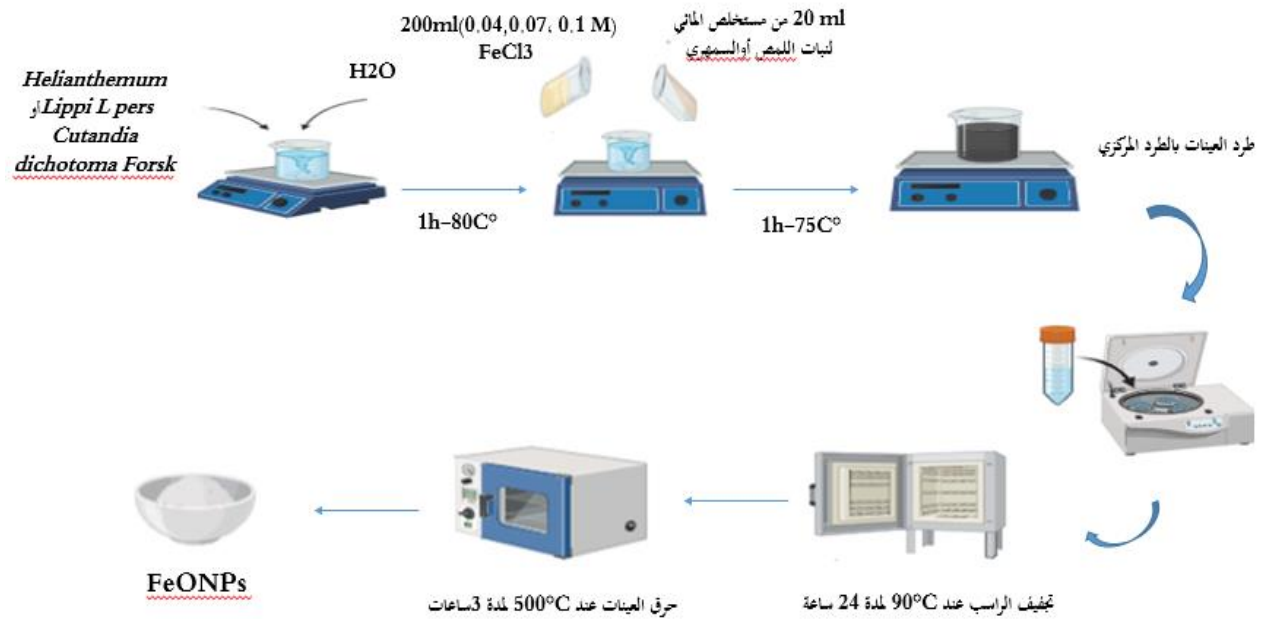
من أجل إجراء التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد الحديد النانوية تم إختيار نباتين (*Cutandia dichotoma (Forsk.)* و *Helianthemum Lippi (L) pers* كعوامل إختزال وتثبيت ، حيث جُمعت العينات النباتية من منطقتين مختلفتين بولاية الوادي؛ إذ تم جمع *Cutandia dichotoma* من منطقة الدبيلة، في حين جُمع *Helianthemum lippi* من وادي العلندة.

(ب) تحضير المستخلصات النباتية :

بعد غسل النبات جيداً بالماء المقطر وتجفيفه في الظل، يتم طحنه باستخدام خلاط كهربائي للحصول على مسحوق ناعم.و لتحضير المستخلص المائي، تُقَعَم كمية قدرها 50g من المسحوق النباتي الجاف في 500 ml من الماء منزوع الأيونات، ثم سُخِّن الخليط عند درجة حرارة 80°C لمدة ساعة مع التحريك المستمر. بعد انتهاء التسخين، تم ترشيح المستخلص باستخدام ورق ترشيح Whatman رقم (42) دقته 2.5 µm، ثم حُفِظ في حاوية زجاجية محكمة الإغلاق عند درجة حرارة 4°C للإستخدام المستقبلي.

III.9.3. التخليق الأخضر الحيوي لـ FeO NPs بواسطة المستخلصات النباتية :

لتحضير الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد (FeO NPs) باستخدام المستخلص النباتي الحيوي . كما هو موضح في الشكل (III.14)، يتم إضافة 200 ml من محلول كلوريد الحديدك بثلاثة تراكيز مختلفة (0.1M ، 0.07M، 0.04 M) إلى 20 ml من المستخلص النباتي بنسبة حجمية 1:10 (v/v). يُقَلَب الخليط بشكل مستمر على درجة حرارة 75 °C لمدة ساعة، بعد ذلك ، تُفصل العينات المصنعة بإستعمال جهاز الطرد المركزي عند سرعة 3000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة. تُغسل الرواسب عدة مرات باستخدام ماء منزوع الأيونات لإزالة الشوائب، ثم يُجفّف في فرن عند درجة حرارة 90 °C لمدة 24 ساعة. بعد التجفيف، تُحرق العينات في الفرن تحت درجة حرارة 500°C لمدة 3 ساعات لإزالة جميع المخلفات العضوية المتبقية من المستخلص النباتي والحصول على مسحوق FeO NPs .

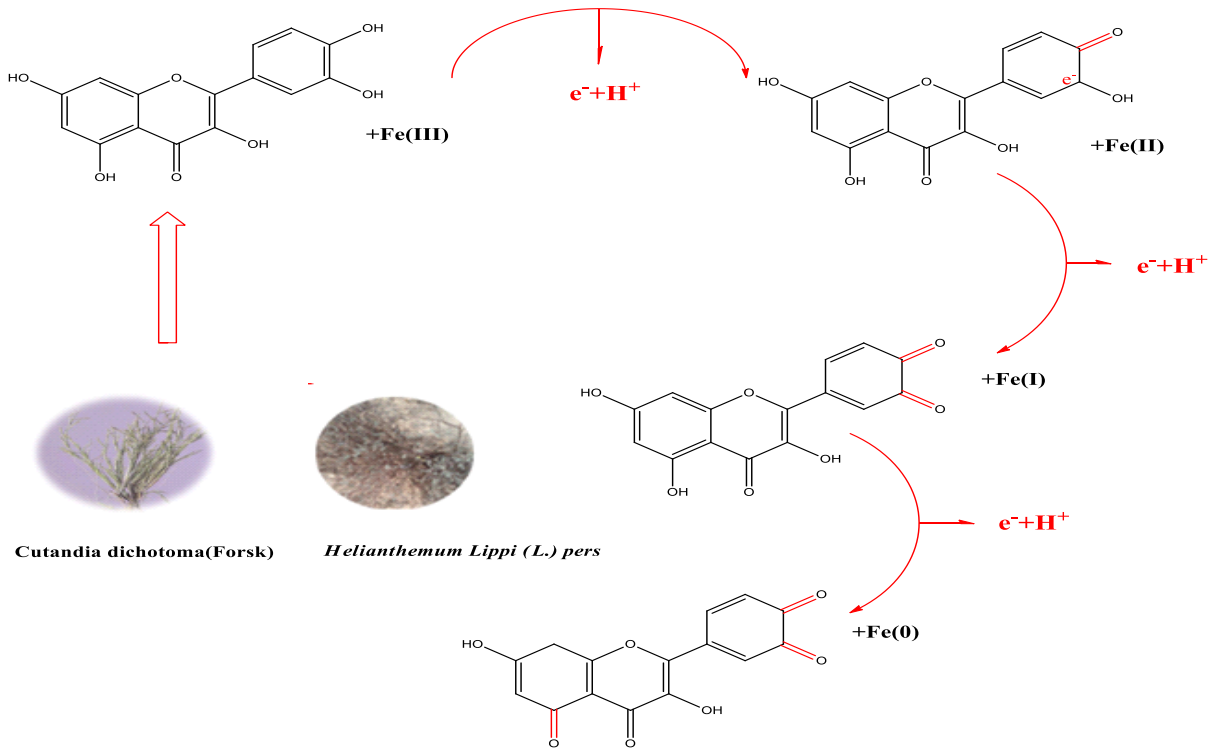


الشكل (III.14): طريقة تحضير جسيمات الحديد النانوية بواسطة مستخلصات نباتي

Helianthemum Lippi (L) pers و *Cutandia dichotoma (Forsk.)*

III.1.3.9. آلية التفاعل:

تعتمد عملية الإختزال الأخضر لأيونات الحديد أساسًا على المستقبلات الثانوية النباتية مثل الفلافونويدات، متعدد الفينولات، الأحماض الأمينية والكربوكسيلية، والبروتينات. هذه الجزيئات الحيوية تعمل كعوامل مختزلة ومثبتة في آن واحد. حيث تقوم مجموعات OH^- و COOH^- بنقل الإلكترونات إلى أيونات Fe^{3+} مختزلة إياها إلى Fe^{2+} ، يعقب ذلك ترسيب الحديد على شكل هيدروكسيدات، والتي تتحول بعد المعالجة الحرارية إلى جسيمات نانوية من أكاسيد الحديد. وبهذا تشكل المركبات النباتية جسرًا تفاعليًا حيويًا يؤدي إلى تخليق الجسيمات النانوية واستقرارها.



الشكل (III.15): آلية توليف جسيمات الحديد النانوية إنطلاقاً من المستخلصات النباتية .

III.4.9. تقنيات التوصيف :

تم تشخيص خصائص ومورفولوجية المواد النانوية من توزيع الحجم ، المسامية ، البنية السطحية والتركيب البلوري بواسطة أربعة تقنيات ، تمثلت في مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR ، Fourier transform infrared spectroscopy) ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Ultraviolet visible spectroscopy ، (Uv-visible)) ، حيود الأشعة السينية (X- Ray diffraction ، (XRD)) ، المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Election Microscope ، (SEM)) .

III.1.4.9. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية :

تُعد تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction - XRD) من التقنيات التحليلية الأساسية والهامة في تقييم درجة التبلور والتركيب البلوري للعينات الصلبة. توفر هذه التقنية معلومات دقيقة حول أنواع الأطوار البلورية وترتيب الذرات داخل الشبكة البلورية، بالإضافة إلى تحديد اتجاه البلورات في العينات المختلفة. وتعتمد على قياس الزوايا التي ينحرف عندها شعاع الأشعة السينية

بعد اصطدامه بالمراحل البلورية للعينة، مما يؤدي إلى تكوين نمط حيود مميز يمكن تفسيره باستخدام عدة طرق تحليلية^[68]. ومن بين الأساليب المختلفة المستخدمة لتقدير الحجم البلوري استناداً إلى بيانات حيود الأشعة السينية، تُعد معادلة ديبي-شِرر (Debye-Scherrer Equation) من المعادلات الأساسية المستخدمة في حساب الحجم البلوري.

$$D = \lambda k / B \cos \theta \quad (1)$$

حيث أن :

D : الحجم البلوري (nm)

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (1.54056 \AA)

B : أقصى عرض للمنحنى عند منتصف القمة .

K : عامل الشكل أو الهيئة (0.89)

θ : زاوية الحيود^[69].

• المجهر الإلكتروني الماسح SEM:

يُعد المجهر الإلكتروني الماسح أحد أنواع المجاهر الإلكترونية التي تُستخدم لدراسة الصفات المظهرية والتركيب البنوي للجسيمات النانوية، مثل شكلها وحجمها وتوزيع هذه الأحجام. يعمل المجهر عبر توجيه حزمة من الإلكترونات عالية الطاقة إلى سطح العينة، حيث تُركز هذه الحزمة بواسطة عدسات ومشابك لتصبح بحجم نانومتري، ثم تُمسح العينة بهذه الحزمة لتكوين صور مفصلة تُظهر المعلومات الطبوغرافية والبنوية وخصائص السطح^[70].

III.2.4.9. الخواص البصرية :

• التحليل الطيفي للإمتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

تُعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) تقنية تحليلية كمية ونوعية تُستخدم لقياس امتصاص الضوء في نطاق الطول الموجي من 200 إلى 800 نانومتر. تتميز هذه التقنية بالسرعة والدقة وعدم التسبب بأي ضرر للعينة. يقوم مبدأ عملها على امتصاص المادة للضوء، مما يؤدي إلى إثارة إلكترونات التكافؤ وانتقالها من الحالة العادية إلى الحالة المثارة^[71]. ينتج عن ذلك طيف امتصاص يعبر عن شدة الامتصاص عند كل طول موجي، حيث يتناسب مقدار امتصاص الضوء وشدة ذروة الامتصاص طردياً مع عدد الجزيئات التي تمتص الضوء عند ذلك الطول الموجي.

إذ يتبع مبدأ مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية قانون Beer-Lambert والذي ينص إلى أنه عندما يمر شعاع من الضوء أحادي اللون عبر المحلول مع مادة ماصة، يتناسب سمك محلول الإمتصاص مع تركيز المحلول والإشعاع الحادث^[72]. ويعبر عنه رياضياً على النحو التالي :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon cL \quad (2)$$

حيث أن :

I_0 : شدة الضوء الساقط

I: شدة الضوء المنقول بواسطة محلل العينة

c: تركيز العينة

L: طول خلية العينة

ε: معامل الإمتصاص المولي .

تعرف النسبة (I/I_0) بالنفاذية (T) ويعرف لوغاريتم العلاقة المعكوس (I_0/I) بالإمتصاصية (A).
نتيجة لذلك :

$$A = -\log(I/I_0) = -\log T = \epsilon c L$$

$$A = -\log T \quad \text{أو:}$$

$$A = \log(1/T) \quad (3) \quad \text{إذن:}$$

في حالة الجسيمات النانوية يمكن تحديد الخصائص الكهرومغناطيسية (فجوة الطاقة (E_g)) باستخدام مطياف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية ومن خلال الإستقراء من حافة الإمتصاص التي تعطي باستخدام علاقة $Tauc$: [73]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g^{opt}) \quad (4)$$

حيث :

α : معامل الإمتصاص ، A : ثابت ، $h\nu$: طاقة الضوء ، n : ثابت يعتمد على طبيعة التحول الإلكتروني ، E_g^{opt} : فجوة النطاق الضوئية المحظورة والأس $n=1/2$: الإنتقال المباشر المسموح به، يتم الحصول على فجوة الطاقة من تقاطع حافة جزء الإمتصاص الخطي مع محور الطاقة .

● مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تقنية الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه (FTIR) تُعدّ من الأساليب التحليلية السريعة والبسيطة، والتي تُستخدم لتحديد المجموعات الوظيفية في المواد الكيميائية سواء كانت عضوية أو غير عضوية. تعتمد هذه التقنية على تحليل ذروات الامتصاص في الطيف لتحديد المجموعات الوظيفية، مما يُساعد في استنتاج التركيب الجزيئي للمركبات النانوية. تُستخدم في هذه التقنية طريقة الانعكاس الكلي المخفف (ATR)، حيث يسمح ضوء الأشعة تحت الحمراء باختراق بلورة خاصة بزوايا محددة، مما يؤدي إلى حدوث انعكاس داخلي كلي. هذا التفاعل يتيح تفاعل الشعاع مع العينة بشكل فعال ضمن النطاق الموجي بين 4000 Cm^{-1} [74] 400.

III.5.9. التطبيقات البيولوجية والتحفيزية :

III.5.9.1. الفاعلية المضادة للأوكسدة :

تم التطرق إلى الطرق المعتمدة في الفصل الثاني .

III.5.9.2. الفاعلية المضادة للبكتيريا :

تم التطرق الى الطريقة المعتمدة في الفصل الثاني.

III.5.9.3. التحفيز الضوئي :

في الأساس، تتضمن عملية التحلل الضوئي للأصبغ العضوية (مثل أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل) على الجسيمات النانوية المعدنية استخدام الطاقة الضوئية لتنشيط الجسيمات النانوية المعدنية، والتي تُسهّل بعد ذلك تدهور جزيئات الأصباغ العضوية المستهدفة. إذ تعتمد هذه العملية في المقام الأول على خصائص المعدن والجسيمات النانوية في امتصاص الطاقة الضوئية من مصادر الضوء (مثل ضوء الشمس أو الأشعة فوق البنفسجية)، وتوليد أنواع تفاعلية قادرة على تحلل جزيئات الصبغة. وفي هذا العمل ، تم استخدام صبغتي أزرق الميثيلين و أحمر الكونغو كنماذج ملوثات عضوية لتقييم نشاط التحفيز الضوئي لجسيمات أكسيد الحديد النانوية تحت تأثير ضوء الشمس .

❖ تجربة إزالة الصبغة :

أجريت تجارب الإمتزاز بإضافة 2mg من المحفز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs إلى محاليل صبغة كل من MB و CR المحضرة بتركيز (50ppm-2ppm) على التوالي عند درجة الحرارة الغرفة، تحت تأثير الزمن من (0-120 دقيقة). ودرجة حموضة مقدره بـ pH=8. تم إجراء الامتزاز في الظلام لمدة 30 دقيقة للوصول إلى التوازن، ثم تعريض المحلول للضوء لمدة 120 دقيقة، حيث استخدم الطرد المركزي لترسيب العينات وتوقيف عملية الإمتزاز. بعد ذلك تم أخذ 5ml من المحلول وإستخدامه للتحليل عند أطوال موجية 540 و620 نانومتر بإستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية. بالنسبة للأصبغ MB و CR، على التوالي [75]. تم استخدام العلاقة (5) لحساب النسبة المئوية لكفاءة التحلل التحفيزي الضوئي (D%) لأحمر الميثيل وأزرق الميثيلين بواسطة الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) :

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (5)$$

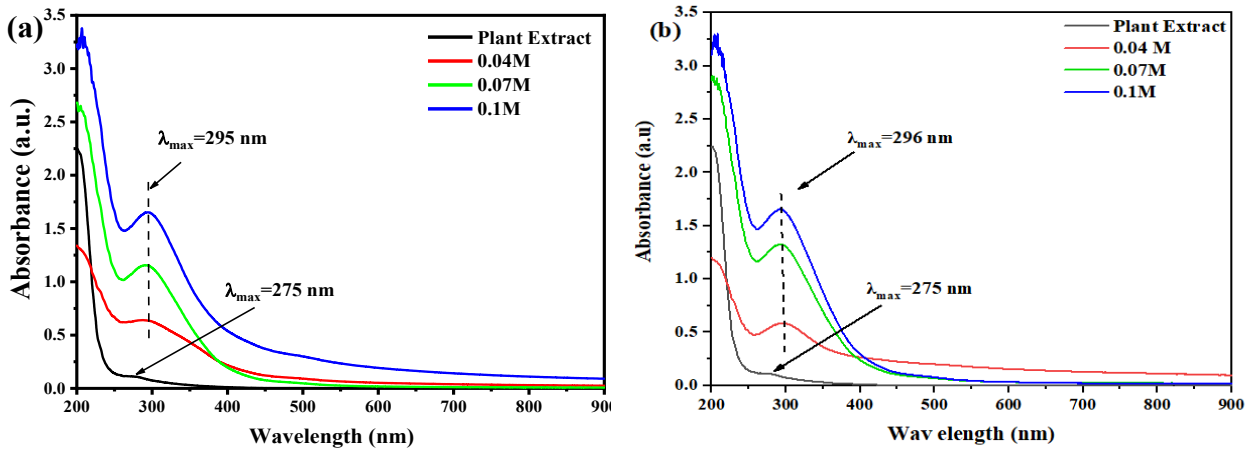
حيث C_0 تركيز الصبغة الأولي و C_t تركيز الصبغة بعد التحلل الضوئي.

III.6.9. النتائج والمناقشة:

III.6.9.1. توصيف الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs:

❖ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

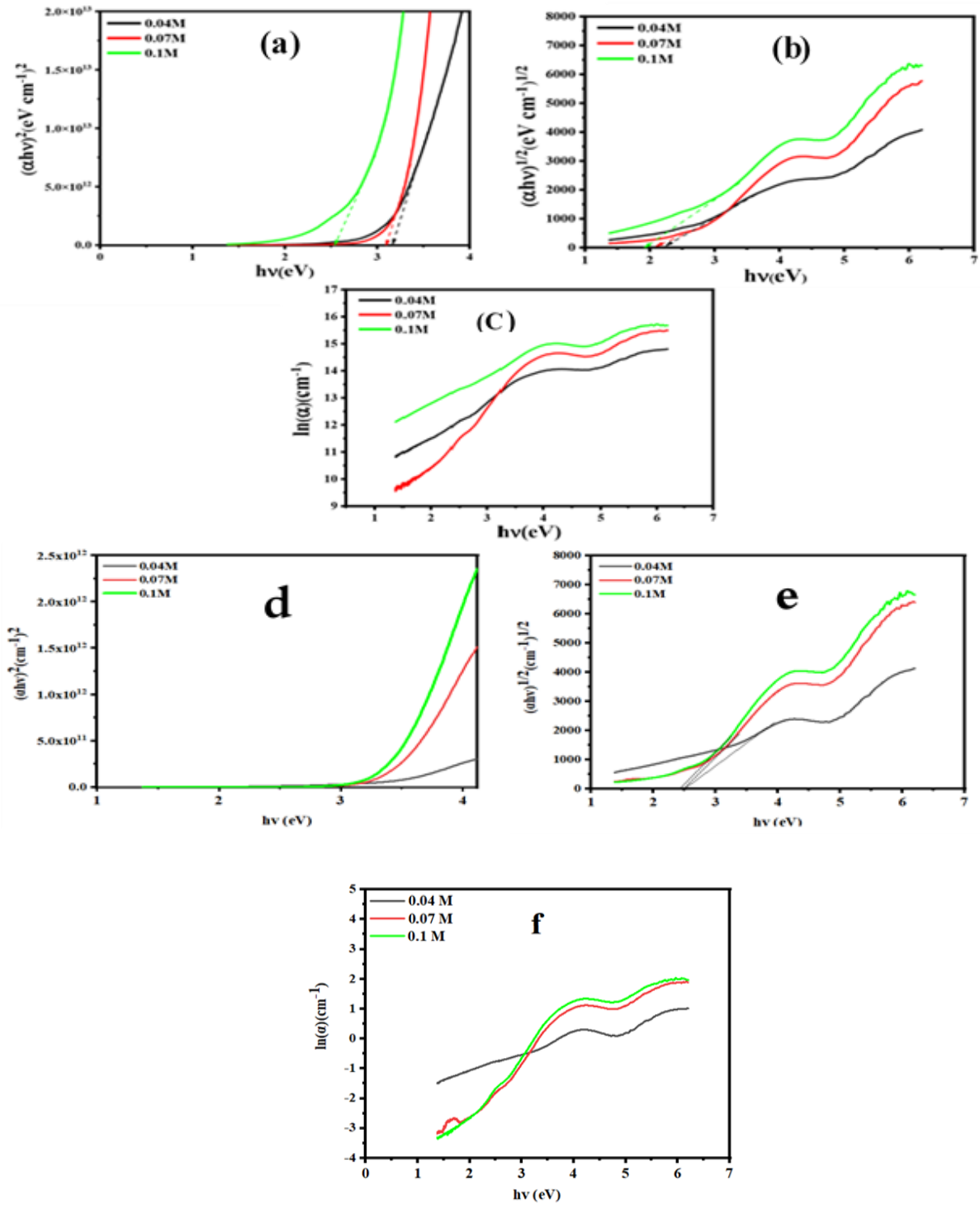
يوضح الشكل (16.III) أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) لجسيمات الحديد النانوية المحضرة باستخدام المستخلصات النباتية لكلي من نبات *Helianthemum Lippi (L) pers* و *Cutandia dichotoma (Forsk)*، وذلك عند تراكيز مختلفة من كلوريد الحديدك ($FeCl_3$) (0.04 M، 0.07M، و0.1M). حيث تظهر جميع العينات قمم امتصاص واضحة في النطاق بين 295 و296 نانومتر، والتي قد تُعزى إلى انتقالات إلكترونية مرتبطة بأيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3})، وأولى تكوّن جسيمات نانوية ذات أحجام صغيرة جداً. كما لوحظ أن شدة الامتصاص تزداد بزيادة تركيز كلوريد الحديدك ($FeCl_3$)، مما يدل على تكوّن كمية أكبر من الجسيمات النانوية. ويمكن تفسير ذلك بفعالية المركبات الموجودة في المستخلصات النباتية، مثل الفينولات والفلافونويدات، التي تساهم في اختزال أيونات الحديد وتثبيت الجسيمات النانوية.



الشكل (16.III): أطيف الأشعة فوق البنفسجية لجسيمات أكسيد الحديد النانوية ($\alpha-Fe_2O_3NPs$) المصنعة من نباتي *Helianthemum Lippi L pers* (a) و *Cutandia dichotoma Forsk* (b) بتراكيز مختلفة من كلوريد الحديد .

❖ فجوة النطاق :

يمكن تقدير فجوة نطاق الطاقة الضوئية للمواد باستخدام طريقة رسومية تُعرف بمخطط تاوك (Tauc plot)، والتي تعتمد على معامل الإمتصاص المستخلص من طيف الإمتصاص البصري للمادة. وفي هذا السياق، تم اعتماد هذه الطريقة لتحديد فجوة الطاقة للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد ($\alpha-Fe_2O_3NPs$)، بعد تكليسها عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة 3 ساعات. وقد تم استخدام الجسيمات في شكل مسحوق، مما أتاح إجراء تحليل دقيق لخصائصها البصرية. وتم تمثيل نتائج تحليل معادلة تاوك بصريًا في الشكل (17.III).



الشكل (17.III): الخصائص الضوئية لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs : فجوة النطاق الضوئية المباشرة ، فجوة النطاق الضوئية الغير مباشرة
 ، طاقة أوريباخ ، لنباتي *Helianthemum Lippi L pers* (a, b,c) و *Cutandia dichotoma Forsk* (d, e, f).

● بالنسبة لنبات *Helianthemum Lippi L pers* :

من الشكل (17.III) (a, b, c) والجدول (2.III)، يُلاحظ أنه مع زيادة تركيز كلوريد الحديدك ($FeCl_3$) من 0.04M إلى 0.1 M أثناء تخليق الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد ($\alpha-Fe_2O_3$ NPs) باستخدام مستخلص نبات *Helianthemum Lippi L* ، يحدث انخفاض تدريجي في كلٍّ من فجوة النطاق الضوئية المباشرة وغير المباشرة؛ حيث تتناقص من 3.16 إلى 2.53 إلكترون فولت، ومن 2.23 إلى 1.94 إلكترون فولت على التوالي.

يشير هذا الانخفاض إلى أن الجسيمات النانوية تصبح أكثر قابلية للإثارة، وأكثر قدرة على امتصاص الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة، مما يُعزز احتمالية حدوث انتقالات إلكترونية غير مباشرة عند التراكيز الأعلى.

وعلى الجانب الآخر، تُظهر طاقة أورباخ (Urbach energy) والتي تُعدّ مؤشرًا على درجة الاضطراب البلوري أو وجود العيوب في البنية البلورية اتجاهًا متزايدًا مع ارتفاع التركيز، حيث ترتفع من 0.653 إلى 0.969 إلكترون فولت.

● بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* :

من الشكل (17.III) (d, e, f) والجدول (2.III) ، يُلاحظ أنه مع زيادة تركيز كلوريد الحديدك ($FeCl_3$) من 0.04M إلى 0.1M أثناء تخليق الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد ($\alpha-Fe_2O_3$ NPs) باستخدام مستخلص نبات *Cutandia dichotoma Forsk* ، يحدث انخفاض تدريجي في كلٍّ من فجوة النطاق الضوئية المباشرة وغير المباشرة؛ حيث تتناقص من 3.43 إلى 3.23 إلكترون فولت، ومن 2.53 إلى 2.45 إلكترون فولت على التوالي.

كما يُلاحظ أيضًا انخفاض ملحوظ في طاقة أورباخ (Urbach energy) ضمن نفس نطاق التركيز، حيث تنخفض من 1.75 إلى 0.46 إلكترون فولت. ويُشير هذا الانخفاض إلى تحسن في البنية البلورية وتقليل العيوب والتشوهات الطاقوية في المادة، مما يعكس درجة أعلى من الانتظام البلوري واستقرارًا بلوريًا أفضل عند التراكيز الأعلى من $FeCl_3$.

الجدول (2.III) : القيم الضوئية لفجوة النطاق الضوئية المباشرة وغير مباشرة وطاقة أورباخ لجسيمات

$\alpha-Fe_2O_3$ المصنعة من مستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi L pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*.

Urbach Energy (eV)	Indirect Optical Bandgap (eV)	Direct Optical Bandgap (eV)	العينات
<i>Helianthemum Lippi L</i>			
0.653	2.23	3.16	0.04M
0.879	2.08	3.09	0.07M
0.969	1.94	2.53	0.1M
<i>Cutandia dichotoma (Forsk)</i>			
1.75	2.53	3.43	0.04M
0.50	2.48	3.38	0.07M
0.46	2.45	3.23	0.1M

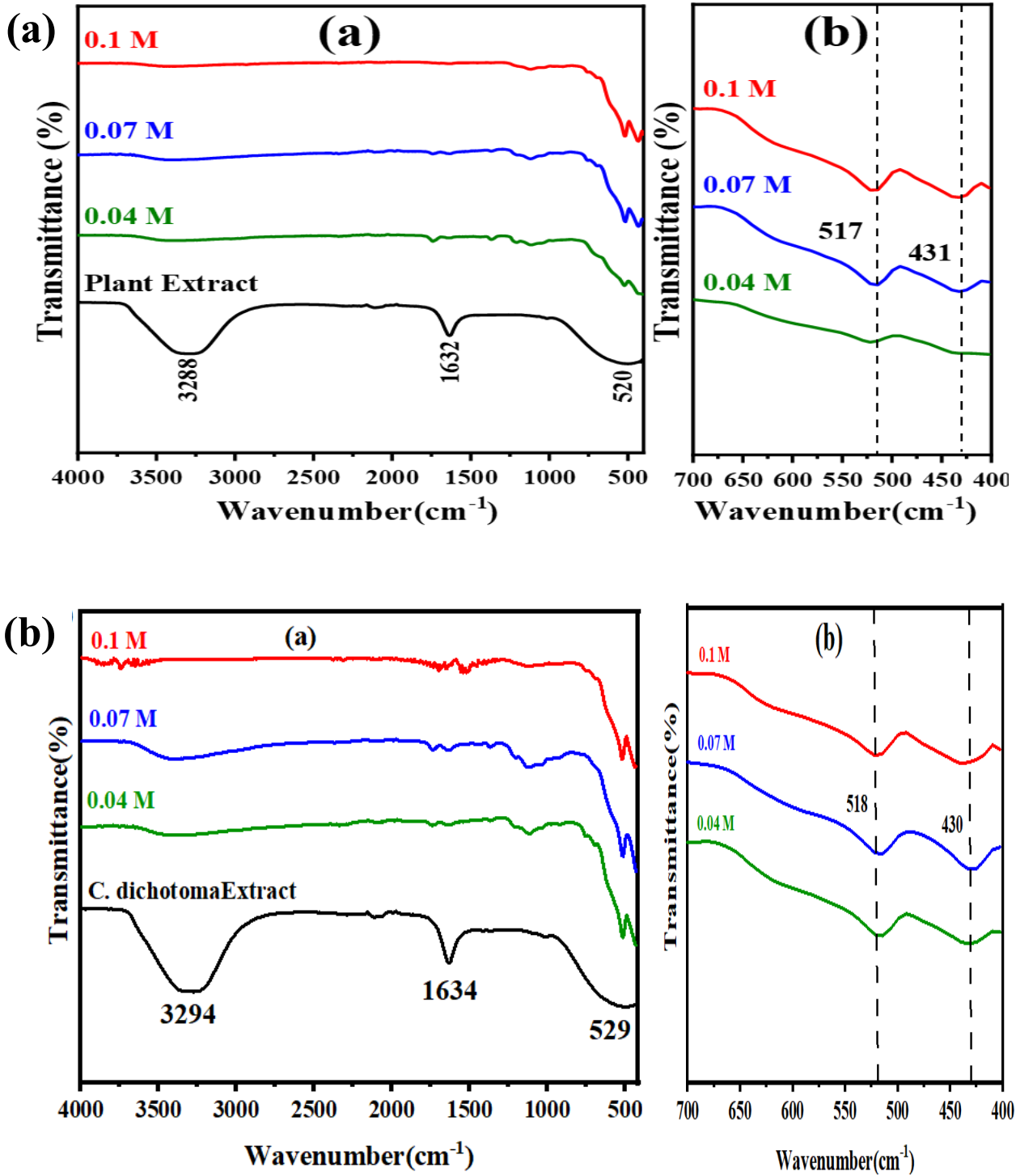
❖ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية FTIR :

يوضح الشكل (18.III) أطياف FTIR لجسيمات الحديد النانوية المحضرة من المستخلص النباتي لكل من نبات *Cutandia dichotoma* و *Helianthemum (L) pers* وذلك عند تراكيز مختلفة (0.04M، 0.07M، و 0.1M) من كلوريد الحديد ($FeCl_3$).

يظهر تحليل الأطياف FTIR قممًا مميزة عند أرقام موجية مختلفة: 520 cm^{-1} ، 1632 cm^{-1} ، 3288 cm^{-1} و 529 cm^{-1} ، نطاق الإمتصاص العريض الذي لوحظ عند 3288 cm^{-1} و 3294 cm^{-1} لإهتزازات التمدد لمجموعات الهيدروكسيل ($-OH$)، مما يشير إلى وجود هذه مجموعات في المستخلص النباتي، ويُحتمل أن تكون ناتجة عن مركبات متعدد الفينول أو جزيئات عضوية أخرى. أما الذروتان البارزتان عند 1632 cm^{-1} و 1634 cm^{-1} فتُعزى إلى إهتزازات تمدد رابطة الكربونيل ($C=O$)، والتي قد تنشأ من وجود مركبات مثل الفلافونويدات، أو التربينات أو غيرها من المركبات العضوية المحتوية على الأكسجين. بالإضافة إلى ذلك، تتوافق الذروة عند نطاق 520 cm^{-1} - 529 cm^{-1} مع اهتزازات الإنحاء خارج المستوى لروابط NH و $CO-O$.

كما يظهر الشكل (18.III)، نطاقات امتصاص محددة عند 431 cm^{-1} - 517 cm^{-1} و 430 cm^{-1} - 518 cm^{-1} لنباتي *Helianthemum Lippi L* و *Cutandia dichotoma (Forsk)* على التوالي، والتي تُعزى إلى إهتزازات التمدد لروابط $Fe-O$ ، كما أن ظهور هذه القمم المميزة داخل المنطقة بين 400 cm^{-1} و 700 cm^{-1} يؤكد تكوين جسيمات $\alpha-Fe_2O_3$ نانوية.

ومن جهة أخرى أظهر طيف FTIR الشكل (18.III) للجسيمات النانوية المصنعة حيويًا ($\alpha-Fe_2O_3$ NPs) إختلافات واضحة عند مقارنتها بطيف FTIR الخاص بالمستخلص النباتي لكل من نبات *Cutandia dichotoma (Forsk)* و *Helianthemum Lippi L*، حيث لوحظ غياب نطاقات الإمتصاص عند 520 cm^{-1} ، 1632 cm^{-1} و 3288 cm^{-1} و 529 cm^{-1} ، والتي لوحظت سابقًا في أطياف المستخلصات النباتية. وتشير هذه الملاحظة إلى أنه خلال عملية التخليق، ساهمت المركبات الفينولية الموجودة في المستخلص النباتي إلى إختزال أيونات الحديد الثلاثي Fe^{+3} إلى الحديد المعدني $Fe(0)$ وذلك من خلال تفاعلها مع مجموعات الهيدروكسيل في الكحولات، وكذلك مجموعة الكربونيل الموجودة في الإسترات أو الألدهيدات.



الشكل (18.III): أطياف FTIR لجسيمات أكسيد الحديد النانوية (α -Fe₂O₃NPs) المصنعة من نباتي

Helianthemum Lippi L pers(a) و *Cutandia dichotoma Forsk(b)*.

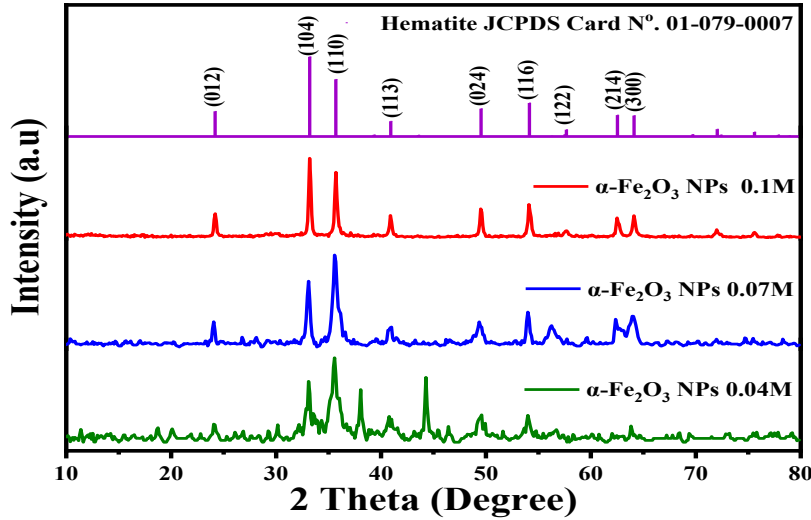
❖ حيود الأشعة السينية XRD :

تمت دراسة التركيب البلوري، نقاء الطور والحجم البلوري، لجسيمات α -Fe₂O₃NPs بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية (XRD).

يوضح الشكل (19.III) أنماط XRD لجسيمات الحديد النانوية $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ المصنعة حيويًا باستخدام مستخلص نبات *Helianthemum Lippi L pers*. تظهر العينات قما مشتركة عند 2θ تبلغ 24.13° و 33.15° و 35.45° و 40.70° و 49.47° و 54.04° و 62.90° و 63.98° والتي تتوافق مع المستويات البلورية للهيكال المعيني السطوح $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. تُعزى هذه القمم إلى المستويات البلورية (012)، (104)، (110)، (113)، (024)، (116)، (214)، و (300)، على التوالي، للبنية السطحية المحددة (المجموعة الفضائية: R-3c). تتوافق مواضع هذه القمم جيدًا مع النموذج المرجعي رقم 01-079-0007، ضمن قاعدة بيانات JCPDS لأنماط حيود الأشعة السينية.

تشير القمم الحادة والعالية الكثافة في أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) إلى أن الجسيمات النانوية (NPs) تمتلك طبيعة بلورية واضحة وحجمًا نانويًا صغيرًا. كما يُلاحظ أن زيادة تركيز كلوريد الحديد خلال عملية التخليق الحيوي تؤدي إلى تعزيز تدريجي في شدة قمم الحيود المرتبطة بالمستويات البلورية المختلفة، مما يدل على أن التراكيز العالية من كلوريد الحديد تساهم في تحسين درجة تبلور جسيمات الهيماتيت النانوية ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) المحضرة.

تم حساب متوسط الحجم البلوري لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص نبات *Helianthemum Lippi Lpers* لتراكيز مختلفة من كلوريد الحديد (0.04M، 0.07M، 0.1M) باستخدام معادلة Debye-Scherrer حيث بلغ متوسط الأحجام البلورية 23.52، 25.38 و 26.35 نانومتر على التوالي.

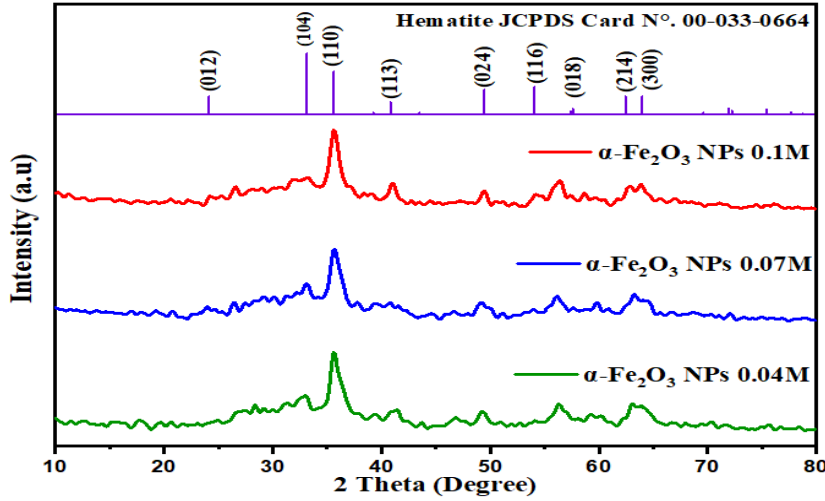


الشكل (19.III): أطياف الأشعة السينية XRD لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ المحضرة حيويًا بواسطة مستخلص *Helianthemum Lippi L pers* بتراكيز مختلفة من كلوريد الحديد.

يوضح الشكل (20.III) أنماط XRD لجسيمات الحديد النانوية $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ المصنعة حيويًا باستخدام مستخلص نبات *Cutandia dichotoma (Forsk)*. تظهر العينات قما مشتركة عند 2θ تبلغ 24.14° و 33.15° و 35.51° و 40.81° و 49.48° و 54.09° و 62.43° و 63.89° والتي تتوافق مع المستويات البلورية (012)، (104)، (110)، (113)، (024)

، (116) ، (214) ، و (300) ، على التوالي. إذ تتوافق مواضع هذه القمم جيداً مع النموذج المتوقع على بطاقة 00-033-0664، JCPDS .

كما تم حساب متوسط الحجم البلوري لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص نبات *Cutandia dichotoma* (Forsk) لتركيز مختلفة من كلوريد الحديد (0.04M ، 0.07M ، 0.1M) باستخدام معادلة Debye-Scherrer إذ بلغ متوسط الأحجام البلورية 13.03 ، 16.55 و 17.50 نانومتر، على التوالي.



الشكل (20.III): أطياف الأشعة السينية XRD لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs المحضرة حيويًا بواسطة مستخلص *Cutandia*

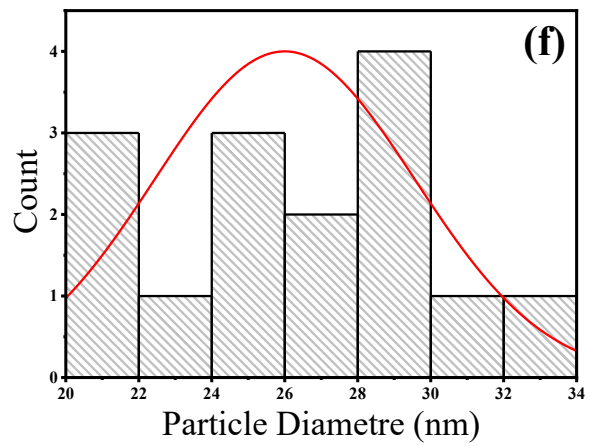
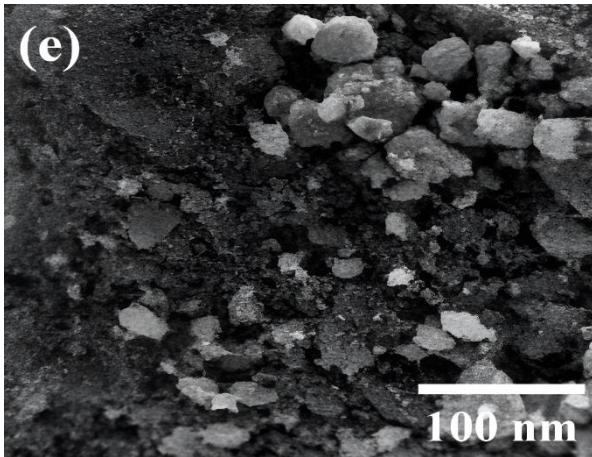
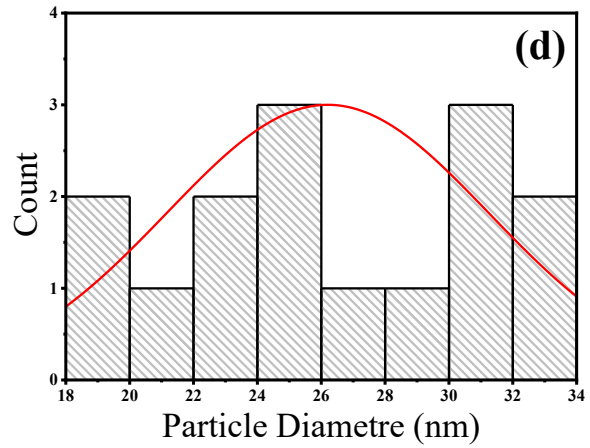
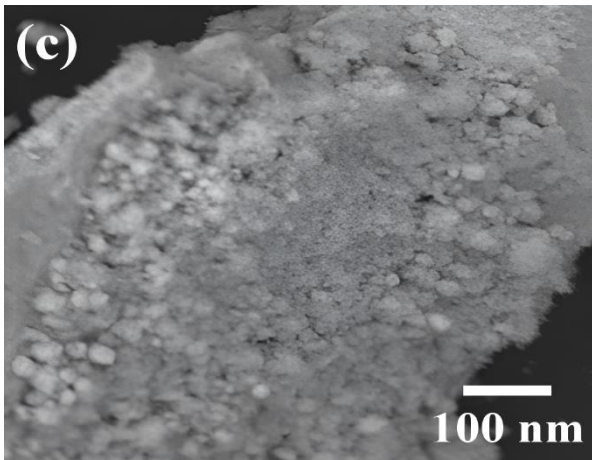
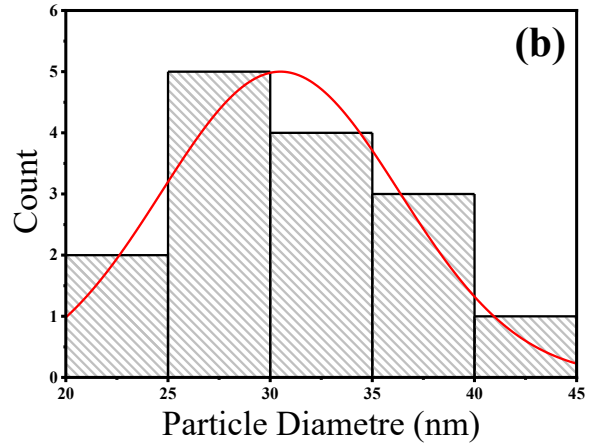
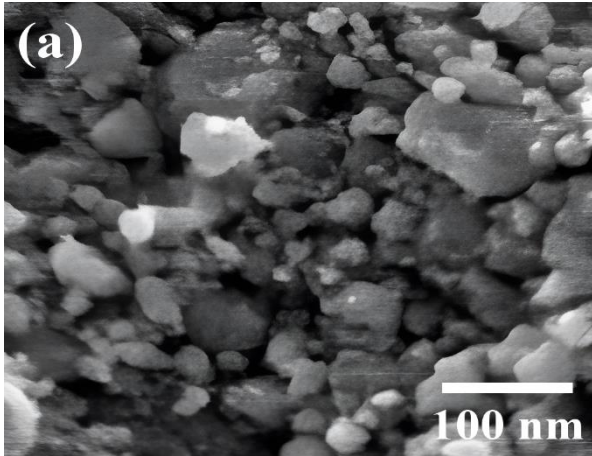
dichotoma Forsk بتركيز مختلفة من كلوريد الحديد.

❖ المجهر الإلكتروني الماسح :

تمت دراسة الخصائص المورفولوجية السطحية للجسيمات النانوية المحضرة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المدعوم بتحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX).

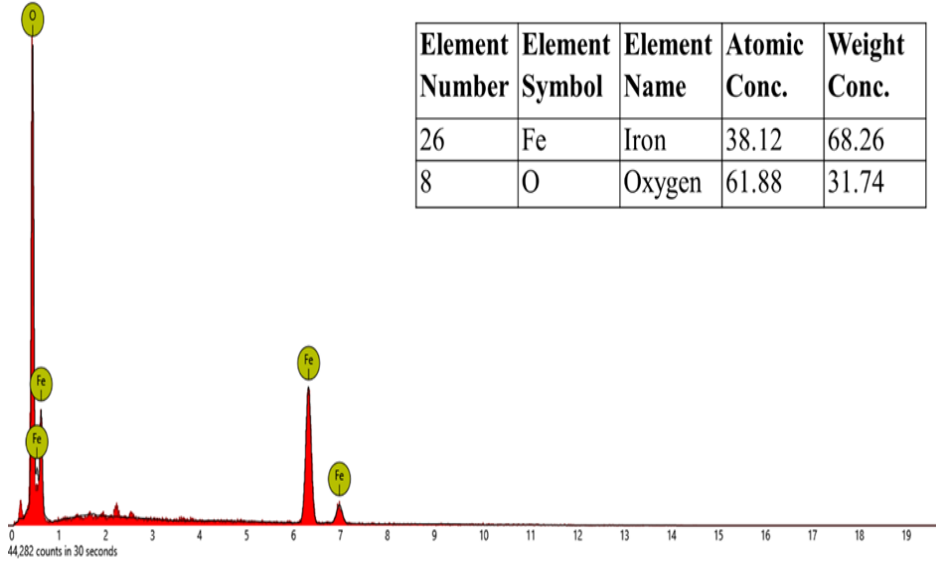
تظهر صور SEM كما هو موضح في الشكل (21.III) أن جسيمات الحديد النانوية $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs المحضرة بواسطة مستخلص نبات *Helianthemum Lippi L pers* عرضت مجموعة متنوعة من الأشكال، بما في ذلك الأشكال الكروية والغير المنتظمة. كما أوضحت الرسوم البيانية الشكل (21.III) لتوزيع حجم الجسيمات أن متوسط حجم الجسيمات تراوح من 24 إلى 30 نانومتر.

ووفقًا لتحليل عناصر EDX الشكل (22.III)، للمركب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs المحضر بواسطة مستخلص نبات *Helianthemum Lippi L pers* وجد أن تركيبة الكتلة الذرية لـ Fe تشكل حوالي 68.26% من الوزن، بينما يشكل الـ O النسبة المتبقية 31.74%.



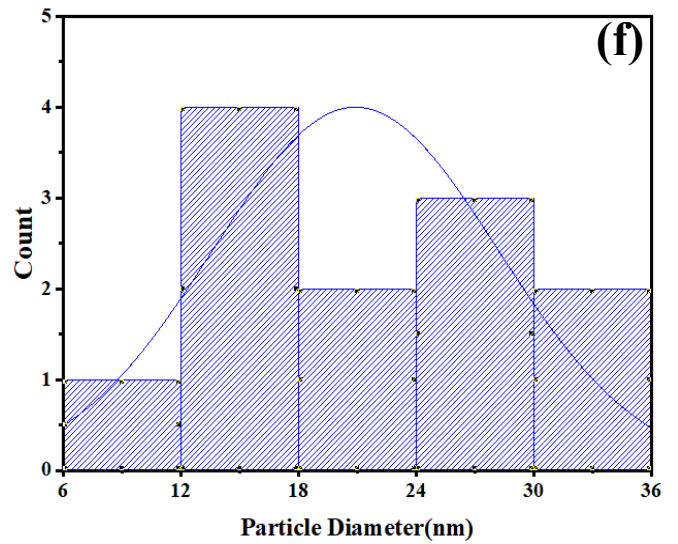
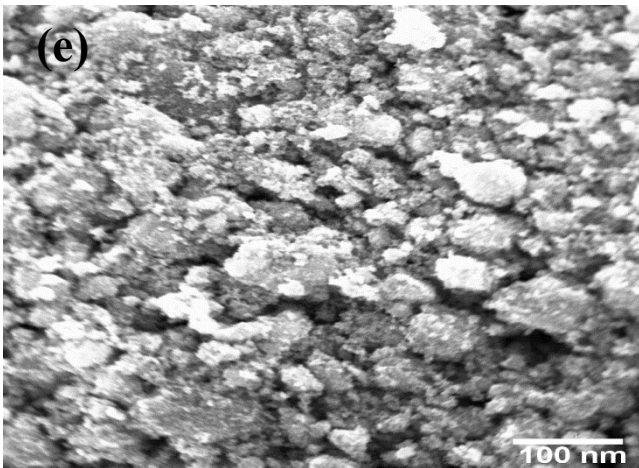
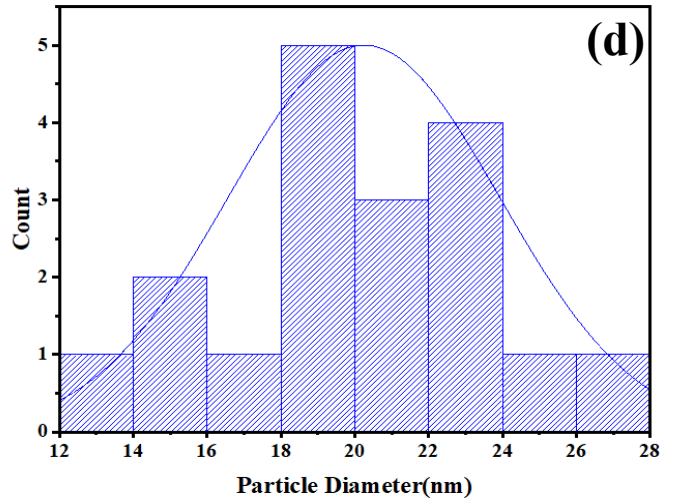
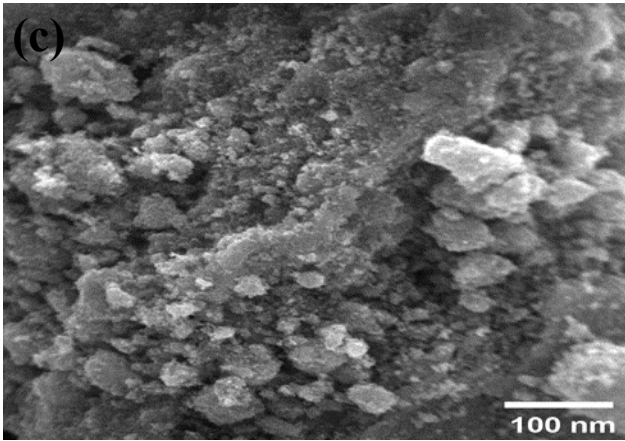
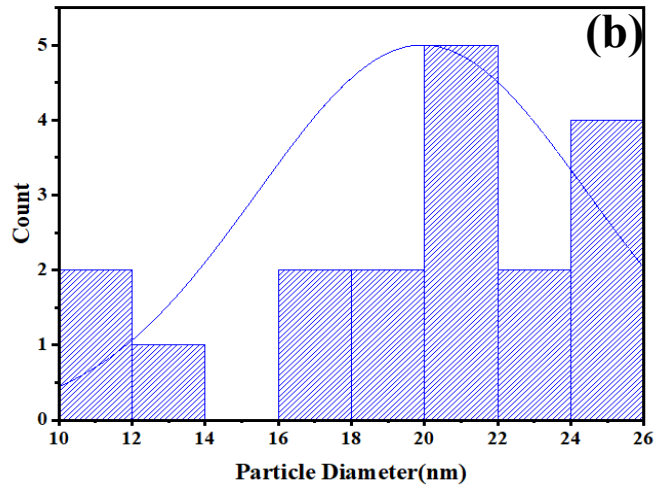
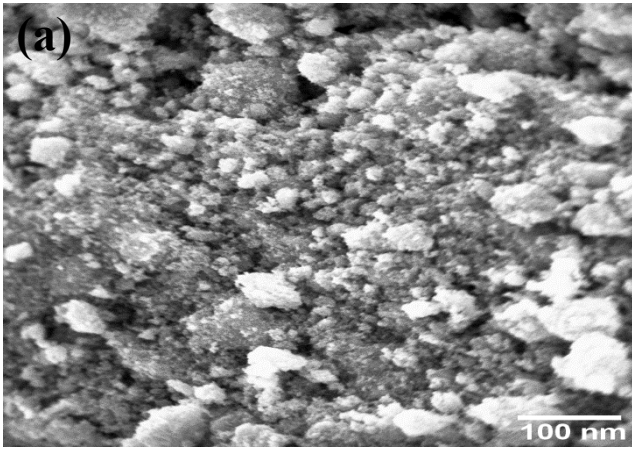
الشكل (21.III): صور SEM لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص *Helianthemum Lippi L pers*

بتركيزات مختلفة (0.04M.(a•b), 0.07 M(c •d), 0.1M (e •f)).



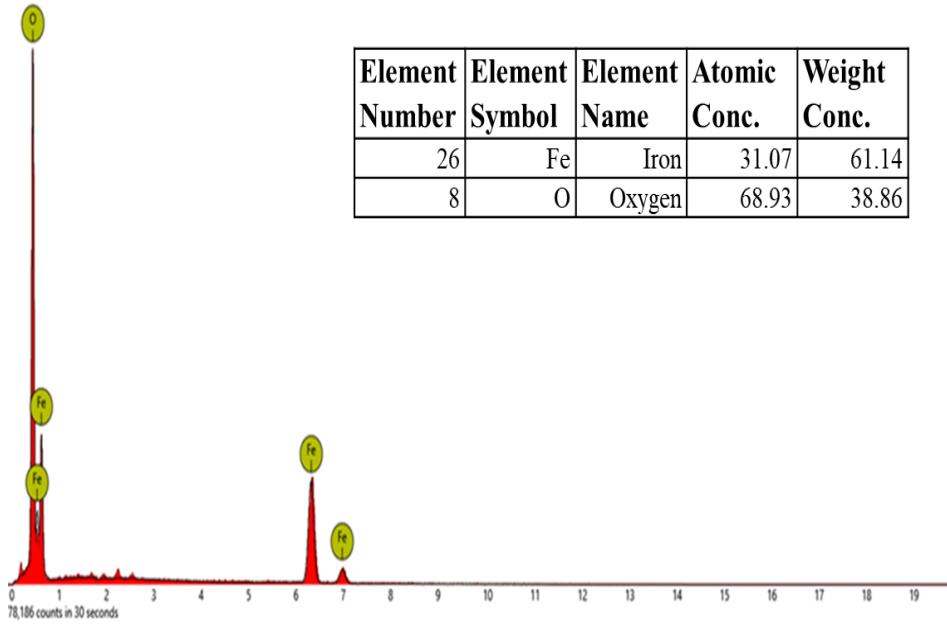
الشكل (22.III): صور EDX لـ α -Fe₂O₃NPs المحضرة بواسطة مستخلص *Helianthemum Lippi L pers*.

تظهر صور SEM كما هو موضح في الشكل (23.III) أن جسيمات الحديد النانوية α -Fe₂O₃NPs المحضرة بواسطة مستخلص نبات *Cutandia dichotoma Forsk* عرضت مجموعة متنوعة من الأشكال، بما في ذلك الأشكال الكروية و الغير المنتظمة. كما أوضحت الرسوم البيانية الشكل (23.III) لتوزيع حجم الجسيمات أن متوسط حجم الجسيمات تراوح من 16 إلى 22 نانومتر. يوضح تحليل عناصر EDX الشكل (24.III)، أن Fe و O كان موجودين في المركب α -Fe₂O₃NPs المحضر بواسطة مستخلص نبات *Cutandia dichotoma Forsk* بكتل ذرية % 31.07 و % 68.93 على التوالي .



الشكل (23.III): صور SEM لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص *Cutandia dichotoma* Forsk بتراكيز

مختلفة (0.04M (a,b), 0.07 M(c ,d), 0.1M (e ,f)).



الشكل (24.III): صور EDX لـ α -Fe₂O₃NPs المحضرة بواسطة مستخلص *Cutandia dichotoma Forsk*.

2.6.9.III. التطبيقات البيولوجية والتحفيزية :

1.2.6.9.III. الفاعلية المضادة للأوكسدة :

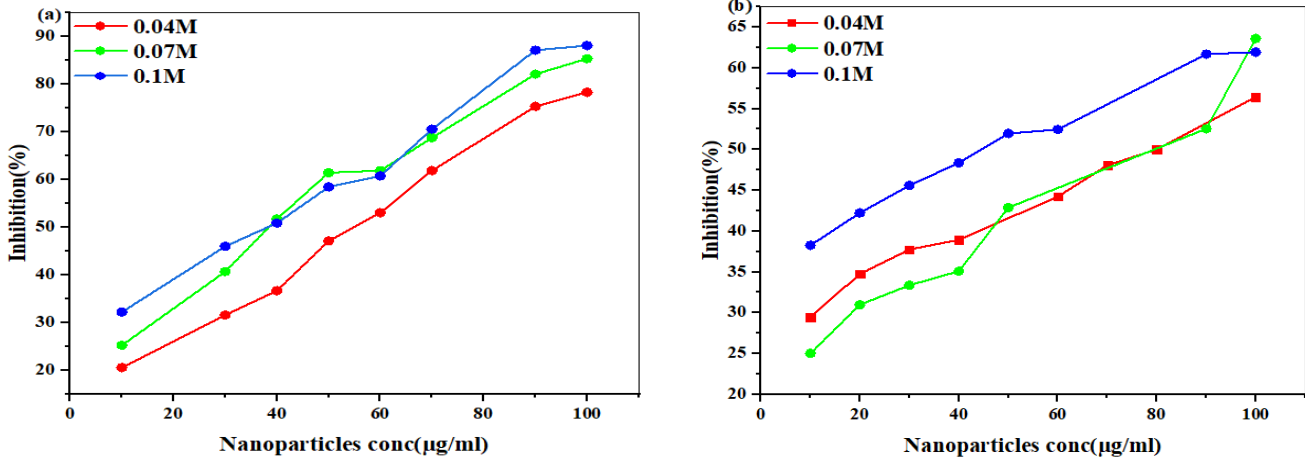
❖ اختبار DPPH :

من خلال النتائج الموضحة في الشكلين (25.III) ، (26.III) والجدول (3.III) لنشاط التثبيط الجذري لجسيمات أكسيد الحديد النانوية α -Fe₂O₃NPs المحضرة باستخدام مستخلصات نباتي *Helianthemum Lippi L pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* وباستخدام تراكيز مختلفة من كلوريد الحديد ، تبين أن جميع العينات أظهرت تأثيراً مثبطاً ملحوظاً في اختزال الجذر الحر DPPH* إلى الشكل المختزل DPPH-H.

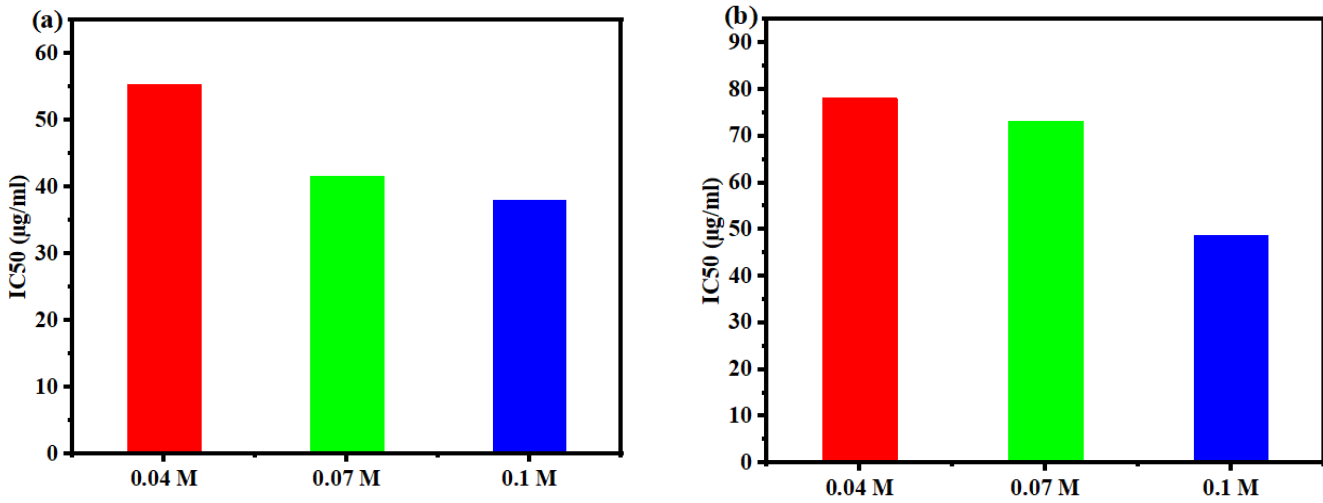
يوضح الشكل (26.III) (a) نتائج التثبيط الجذري (DPPH) لمركب α -Fe₂O₃ NPs المصنّع حيويًا باستخدام مستخلص نبات *Helianthemum Lippi L pers* ، وذلك عند استخدام تراكيز مختلفة من كلوريد الحديد ، وقد أظهرت العينة المحضرة بتركيز 0.1 M أعلى قدرة إختزال بقيمة IC₅₀ قدرت بـ 37.94µg/ml تليها العينة ذات تركيز 0.07M ، والتي سجلت قيمة IC₅₀ قدرها 41.64µg/ml ، أما العينة المحضرة بتركيز 0.04 M فقد أظهرت نشاطاً مضاداً للأوكسدة أقل ، حيث بلغت قيمة IC₅₀ لها 55.42µg/ml.

يوضح الشكل (26.III) (b) قيم نشاط التثبيط الجذري DPPH للمركب α -Fe₂O₃ NPs المصنّع حيويًا باستخدام مستخلص نبات *Cutandia dichotoma Forsk* وذلك باستخدام تراكيز مختلفة من كلوريد الحديد ، وقد أظهرت العينة المحضرة بتركيز 0.1 M أعلى قدرة إختزال حيث بلغت قيمة IC₅₀ حوالي 48.79µg/ml ، في حين سجلت العينتان المحضرتان بتركيزي 0.07 M و 0.04 M قدرة تثبيط أقل ، بقيم IC₅₀ بلغت 73.13 µg/ml ، 78.05 µg/ml على التوالي.

تشير هذه النتائج إلى أن زيادة تركيز كلوريد الحديد تساهم في تعزيز نشاط تثبيط الجذور الحرة، مما يؤكد أن حجم جسيمات أكسيد الحديد النانوية يلعب دورًا مهمًا في تحسين الفاعلية المضادة للأوكسدة.



الشكل (25.III): منحنى نسبة تثبيط جذر DPPH لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص نباتي *Helianthemum Lippi L pers* (a) و *Cutandia dichotoma Forsk* (b) بتراكيز مختلفة من كلوريد الحديد.



الشكل (26.III): قيم IC₅₀ لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص نباتي *Helianthemum Lippi L pers* (a) و *Cutandia dichotoma Forsk* (b) بتراكيز مختلفة من كلوريد الحديد.

الجدول (3.III): قيم نسبة تثبيط جذر DPPH^{*} لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص نباتي

Cutandia dichotoma Forsk و *Helianthemum Lippi L pers* بتركيزات مختلفة من كلوريد الحديد.

α -Fe ₂ O ₃ NPs <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	α -Fe ₂ O ₃ NPs <i>Helianthemum Lippi L pers</i>	التركيز (M)
IC ₅₀ (μ g/ml)	IC ₅₀ (μ g/ml)	/
78.05	55.42	0.04M
73.13	41.64	0.07M
48.79	37.94	0.1M

❖ إختبار مولبيدات الفوسفات (TAC) :

من خلال النتائج الموضحة في الشكل (27.III) والجدول (4.III) لنتائج القدرة الكلية لمضادات الأكسدة للمركب α -Fe₂O₃NPs المحضرة باستخدام مستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma Forsk* و *Helianthemum Lippi L pers* بتركيزات مختلفة من كلوريد الحديد. تبين أن جميع العينات لها فاعلية مضادة للأكسدة تعمل على إرجاع *Phosphmolypdic Acid* إلى *Phosphomolybdate*.

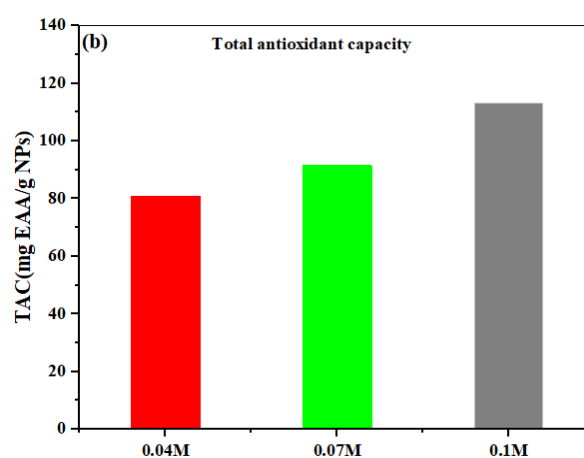
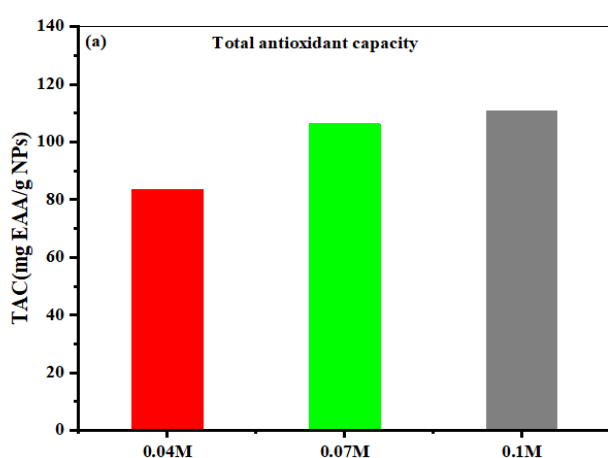
يوضح الشكل (a) (27.III) القيم الإجمالية لمضادات الأكسدة (TAC) لجسيمات α -Fe₂O₃ NPs النانوية المصنعة حيويًا باستخدام مستخلص نبات *Helianthemum Lippi L pers*، وباستخدام تركيزات مختلفة من كلوريد الحديد. وقد تبين أن العينة المحضرة بتركيز 0.1 M من كلوريد الحديد تمتلك أعلى نشاط مضاد أكسدة، حيث بلغت القيمة الإجمالية لمضادات الأكسدة 110.81 GAE/g NPs وفي حين أظهرت العينات المحضرة بتركيزي 0.04 M و 0.07 M نشاطاً أقل نسبياً، إذ بلغت القيم 83.52 mg GAE/g NPs و 106.30 mg GAE/g NPs على التوالي .

يوضح الشكل (b) (27.III) القيم الإجمالية لمضادات الأكسدة (TAC) لجسيمات α -Fe₂O₃ NPs النانوية المحضرة حيويًا باستخدام مستخلص نبات *Cutandia dichotoma Forsk*، وباستخدام تركيزات مختلفة من كلوريد الحديد. ووفقاً للنتائج، سجلت العينة المحضرة بتركيز 0.1M أعلى نشاط مضاد للأكسدة، حيث بلغت القيمة 113 mg GAE/g NPs، تليها العينة المحضرة بتركيز 0.07 M والتي بلغت قيمة مضادات الأكسدة فيها 91.55 mg GAE/g NPs، في حين سجلت العينة ذات التركيز 0.04 M أقل قدرة مضادة للأكسدة، بقيمة 80.81 mg GAE/g NPs.

يمكن تفسير هذه النتائج بأن الحجم البلوري، وتركيز المادة الأولية، ونوع المستخلص المستخدم في عملية التخليق الحيوي لجسيمات α -Fe₂O₃ NPs النانوية تؤثر بشكل مباشر على فعاليتها كمضادات أكسدة.

الجدول (4.III): قيم القدرة الكلية لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص *Helianthemum Lippi L pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* بتركيزات مختلفة من كلوريد الحديد.

α -Fe ₂ O ₃ NPs <i>Cutandia dichotoma Forsk</i>	α -Fe ₂ O ₃ NPs <i>Helianthemum Lippi L pers</i>	التركيز (M)
TAC(mg GAE/g NPs)	TAC(mg GAE/g NPs)	/
80.81	83.52	0.04M
91.55	106.30	0.07M
113	110.81	0.1M



الشكل (27.III): مخطط يوضع قيم TAC لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص *Helianthemum Lippi L pers* (a) و *Cutandia dichotoma Forsk* (b) بتركيزات مختلفة من كلوريد الحديد.

III.2.2.6.9.2. الفاعلية المضادة للبكتيريا :

تمت دراسة التأثير المضادة للبكتيريا لجسيمات الحديد النانوية (الهيماتيت) α -Fe₂O₃ NPs المحضرة حيويًا من نباتي *Helianthemum Lippi L pers* و *Cutandia dichotoma Forsk* ، بإستخدام طريقة إنتشار الأقراص ضد سلالات بكتيرية ممرضة مختلفة شملت (*E.coli* (ATCC 25922) ، *P. aeruginosa* (ATCC27853) ، *S.aureus* (ATCC 25973) ، *B. subtilis* (ATCC 25932)). أظهرت النتائج المدونة في الجدولين (5.III) ، (6.III) أن جسيمات أكسيد الحديد النانوية (α -Fe₂O₃ NPs) المصنعة من نباتي *Helianthemum Lippi (L)Pers* تمتاز بنشاط مضاد بكتيري يتراوح بين الضعيف والمنعدم اتجاه السلالات البكتيرية المدروسة. حيث سُجل أعلى تأثير مثبط لنمو البكتيريا ضد *Escherichia coli* ، بقطر تثبيط بلغ 21mm عند استخدام الجسيمات المحضرة بتركيز 0.1M ، يليه تركيز 0.07M الذي أظهر قطر تثبيط قدره 17mm ، أما عند التركيز 0.04M ، فقد بلغ الحد الأقصى لمنطقة التثبيط 9mm ، الشكل (28.III) أما بالنسبة للسلالتين *S. aureus* ، *B. subtilis* فلم تُسجل أي استجابة مثبطة في جميع

العينات الشكل (30.III)، والشكل (31.III)، أما بالنسبة لنبات *Cutandia dichotoma Forsk* فقد كانت الفعالية المضادة للبكتيريا شبه منعدمة ضد جميع السلالات البكتيرية المدروسة وفي مختلف التراكيز.

يمكن أن تُعزى الفعالية المضادة للبكتيريا للجسيمات النانوية من الهيماتيت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs) إلى الآلية المقترحة للعمل المضاد للميكروبات، والتي تتضمن تراكم هذه الجسيمات داخل العصارة الخلوية للبكتيريا. وقد لوحظ أن الجسيمات النانوية الأصغر حجمًا تمتلك قدرة أكبر على اختراق الجدار الخلوي والتراكم داخله، مما يؤدي إلى تمزق الغشاء الخلوي وإطلاق مكوناته [76]. بالإضافة إلى ذلك، تساهم جسيمات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs النانوية في توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، مثل الأكسجين الأحادي، وجذور الأكسيد الفائق، وجذور الهيدروكسيل، وبيروكسيد الهيدروجين. تتسبب هذه الأنواع في حدوث إجهاد تأكسدي يؤدي إلى تلف الحمض النووي وغشاء الخلية، وبالتالي موت الخلية البكتيرية [77]، [78].

وقد أشارت دراسات سابقة أن الاستجابة الفائقة للمواد النانوية ضد الإشريكية القولونية تعود إلى الخصائص البنيوية لهذه البكتيريا وآليات تفاعل الجسيمات النانوية معها. ونظرًا لكونها بكتيريا سالبة الجرام، فإن الإشريكية القولونية تمتلك غشاءً خارجيًا يتكون من عديدات السكاريد الدهنية (LPS)، ما يجعله أكثر مسامية مقارنةً بالغشاء الخلوي للبكتيريا موجبة الجرام. تساهم هذه المسامية في تسهيل اختراق الجسيمات النانوية $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ وتراكمها داخل الخلية البكتيرية. كما يُرجَّح أن تتمتع الجسيمات النانوية بتقارب أكبر نحو سطح الإشريكية القولونية نتيجة للتفاعلات الكهروستاتيكية، مما يعزز التصاقها بالغشاء الخلوي ويساهم في تعطيل وظيفته [79]، [80].

الجدول (5.III): قيم مناطق التثبيط لـ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص

. *Helianthemum Lippi L pers*

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs										النبات
<i>Helianthemum lippii (L.) pers</i>										
0.1M			0.07M				0.04M			تركيز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs
التراكيز المخففة (ug/ml)										
GNT	80	60	40	80	60	40	80	60	40	/
مناطق التثبيط (mm)										الأنواع البكتيرية
31	21	18	16	17	14	11	9	7	NI	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
28	NI	NI	NI	8	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
26	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932
18	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 2597

الجدول (6.III): قيم مناطق التثبيط لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص

. *Cutandia dichotoma* Forsk

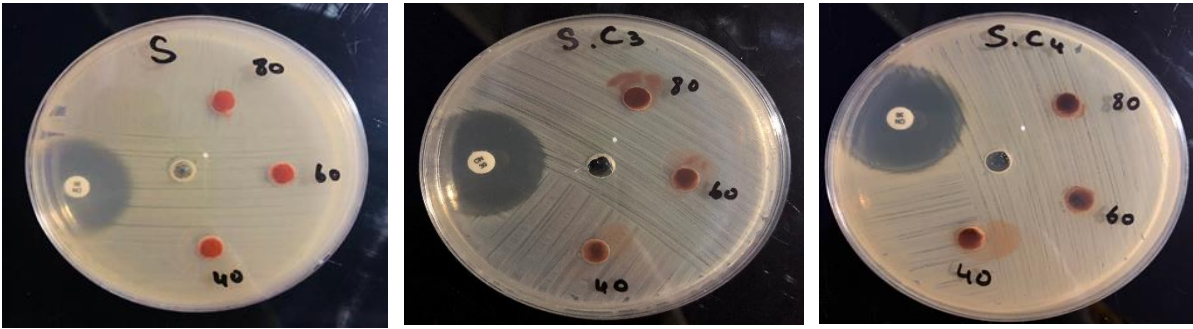
α -Fe ₂ O ₃ NPs <i>Cutandia dichotoma</i> Forsk										النبات
0.1M			0.07M			0.04M			تركيز α -Fe ₂ O ₃ NPs	
التركيز المخففة (ug/ml)										
GNT	80	60	40	80	60	40	80	60	40	/
مناطق التثبيط (mm)										الأنواع البكتيرية
31	12	NI	NI	9	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
28	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
26	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932
18	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 2597



الشكل (28.III): صور موضحة لتأثير α -Fe₂O₃NPs على السلالة البكتيرية *Escherichia coli*.



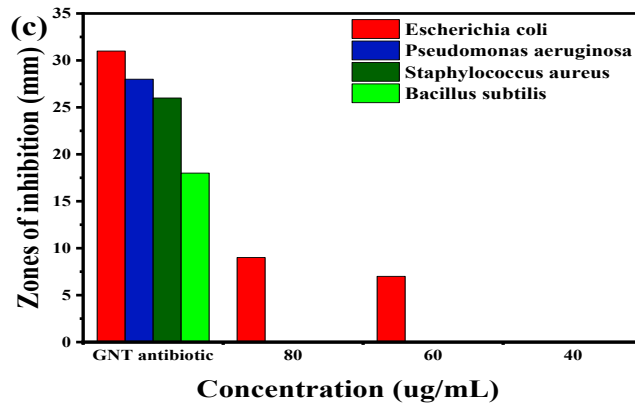
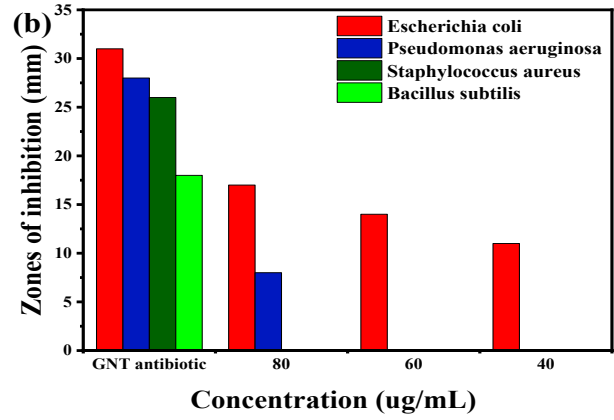
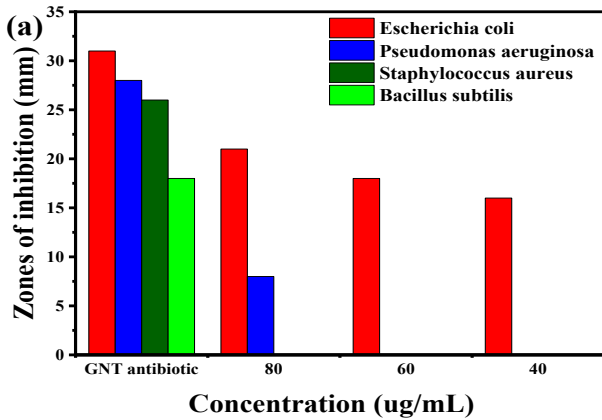
الشكل (29.III): صور موضحة لتأثير α -Fe₂O₃NPs على السلالة البكتيرية *Pseudomonas aeruginosa*.



الشكل (30.III): صور موضحة لتأثير α -Fe₂O₃NPs على السلالة البكتيرية *Staphylococcus aureus*.



الشكل (31.III): صور موضحة لتأثير α -Fe₂O₃NPs على السلالة البكتيرية *Bacillus subtilis*.



الشكل (32.III): مخطط يوضح معدلات قطر التثبيط لـ α -Fe₂O₃NPs المصنعة حيويًا بواسطة مستخلص

Helianthemum Lippi L pers

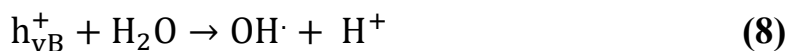
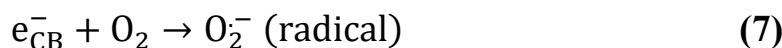
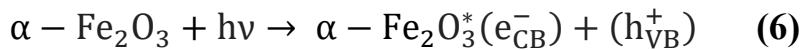
III.3.2.6.9. التحفيز الضوئي :

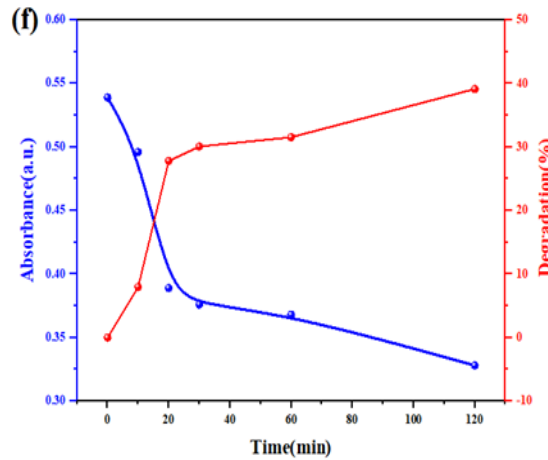
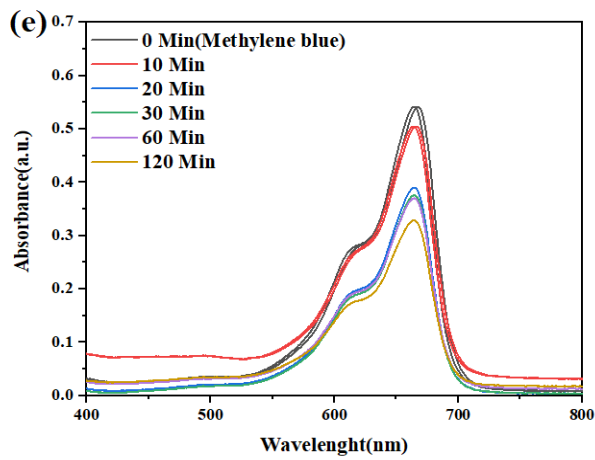
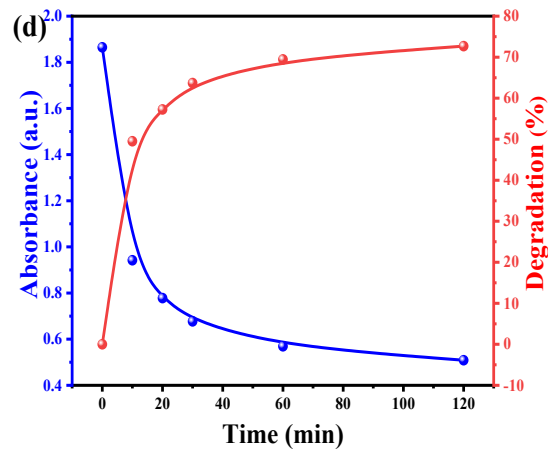
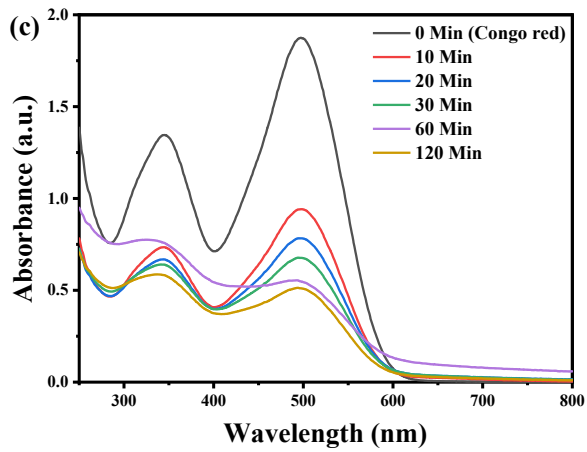
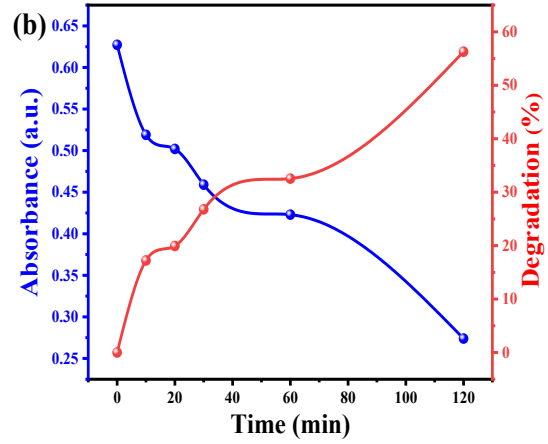
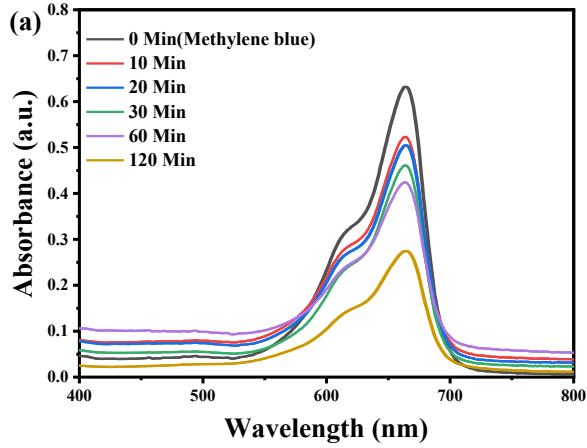
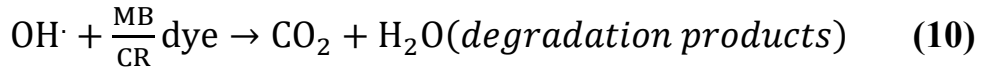
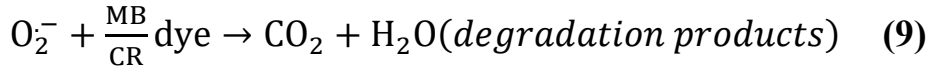
تم تقييم النشاط التحفيزي الضوئي لجسيمات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ النانوية المصنعة بطريقة حيوية باستخدام مستخلصي نبات *Helianthemum Lippi L pers* و *Cutandia dichotoma Forsk*، وذلك من خلال دراسة قدرتها على تحلل ملوثات عضوية نموذجية متمثلة في صبغتي الميثيلين الأزرق (MB) و أحمر الميثيل (CR) تحت إشعاع ضوء الشمس خلال فترة زمنية تراوحت بين 0 و 120 دقيقة. في بداية التجربة، تم رصد تحلل تدريجي واضح للأصباغ، حيث لوحظ تغير لون محلول الصبغة من الأزرق الداكن/الأحمر إلى الأزرق الفاتح/البرتقالي، مما يشير إلى الفعالية الضوئية لجسيمات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ في تفكيك الأصباغ العضوية تحت تأثير الضوء الشمسي. كما أظهر الشكل (33.III) انخفاضًا واضحًا في شدة الامتصاص لكل من MB و CR عند استخدام جسيمات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ المحضرة بمستخلص *Helianthemum Lippi LPers*، حيث بلغت كفاءة الإزالة 56.29% و 72.70% على التوالي بعد مرور 120 دقيقة. أما الجسيمات المحضرة من مستخلص *Cutandia dichotoma Forsk*، فقد حققت كفاءة تدهور بلغت 39.15% ل MB و 53.24% ل CR.

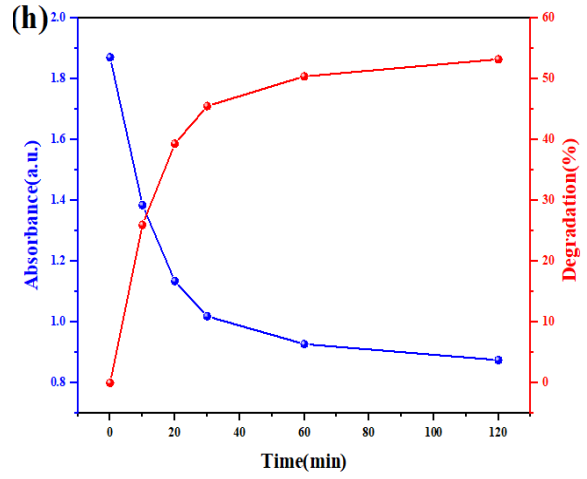
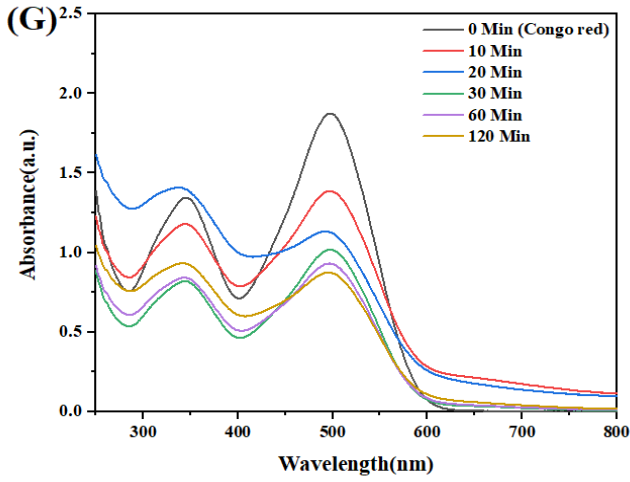
أثناء عملية التحفيز الضوئي، يؤدي امتصاص الفوتونات بواسطة المحفزات الضوئية النانوية إلى زيادة تكوين الجذور الحرة والأنواع المشحونة النشطة، والتي تلعب دورًا أساسيًا في تفكيك الملوثات العضوية. وتمثل الآلية المقترحة لتحلل الأصباغ في سلسلة من التفاعلات، تبدأ عندما يتعرض أكسيد الحديد النانوي لأشعة الشمس، يمتص الفوتونات، مما يؤدي إلى توليد أزواج من الإلكترونات والثغوب ($h\nu_B^+$ و ec_B^-). حيث تتشكل هذه الأزواج عندما تكون طاقة الفوتونات الممتصة ($h\nu$) مساوية أو أعلى من فجوة الطاقة (Band Gap) لجسيمات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ النانوية.

تسمح هذه الطاقة بانتقال الإلكترون ec_B^- من نطاق التكافؤ (VB) إلى نطاق التوصيل (CB)، تاركًا خلفه ثقبًا موجبًا ($h\nu_B^+$) في (VB). وتُعد أزواج ثقب الإلكترون الناتجة شديدة التفاعل، إذ تعمل كوسيط حاسم في تفاعلات التحفيز الضوئي. فالإلكترونات الموجودة في ec_B^- يمكنها اختزال جزيئات الأكسجين (O_2) إلى جذور الأكسيد الفائق (O_2^-) أو جذور الهيدروكسيل ($OH\cdot$)، كما هو موضح في المعادلتين (9) و (10). وفي الوقت نفسه، يمكن للثغوب الموجبة ($h\nu_B^+$) أن تُحتجز في نطاق التكافؤ، حيث تتفاعل مع جزيئات الماء (H_2O) أو أيونات الهيدروكسيد (OH) على سطح $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ لتوليد جذور الهيدروكسيل ($OH\cdot$). كما يمكن أن تتفاعل مباشرة مع جزيئات الأصباغ العضوية الممتزة على سطح الجسيمات.

تُعد هذه الأنواع المتفاعلة النشطة، خصوصًا الثغوب ($h\nu_B^+$)، جذور الهيدروكسيل ($OH\cdot$) وجذور الأكسيد الفائق (O_2^-)، عوامل مؤكسدة قوية، قادرة على مهاجمة جزيئات الأصباغ العضوية سواءً الممتزة على سطح الجسيمات النانوية أو الموجودة في الوسط المحيط. وتؤدي هذه التفاعلات إلى تكسير الأصباغ إلى مركبات أبسط وأقل ضررًا، مثل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O). وبهذا، تساهم هذه الآلية في التحلل السريع والفعال للملوثات العضوية باستخدام جسيمات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NPs}$ النانوية تحت تأثير أشعة الشمس [81]، [82].







الشكل (33.III): تفاعل التأثير الزمني لـ α -Fe₂O₃NPs على تحلل كل من صبغة أزرق الميثيلين (MB) وأحمر الميثيلين (CR)

والمصنع حيويًا بواسطة مستخلصات نباتي (*Helianthemum Lippi L* (MB(a,b):CR(c,d))

و.. *Cutandia dichotoma Forsk* (MB(e,f): CR(G,h))

قائمة المراجع :

- [1]. Tawade PV, and Wasewar KL, "Nanotechnology in biological science and engineering," in *Environmental Applications of Microbial Nanotechnology*, Elsevier, pp. 43-64, 2023.
- [2]. Kolahalam LA, Sharma P, and Kumar S, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, no. 7, pp. 2182-2190, 2019.
- [3]. Joudeh N, and Linke D, "Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, pp. 262, 2022.
- [4]. Alhalili Z, "Metal oxides nanoparticles: general structural description, chemical, physical, and biological synthesis methods, role in pesticides and heavy metal removal through wastewater treatment," *Molecules*, vol. 28, no. 7, pp. 3086, 2023.
- [5]. Khan I, Saeed K, and Khan I, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 7, pp. 908-931, 2019.
- [6]. Kumbhakar P, Ray SS, and Stepanov AL, "Optical properties of nanoparticles and nanocomposites," 2014.
- [7]. Huynh KH, Tran NQ, and Nguyen DT, "Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 14, pp. 5174, 2020.
- [8]. Bhavani KS, Anusha T, and Brahman PK, "Platinum nanoparticles decorated on graphitic carbon nitride-ZIF-67 composite support: An electrocatalyst for the oxidation of butanol in fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 13, pp. 9199-9214, 2021.
- [9]. Jeyaraj M, Rajeshkumar S, and Malarkodi C, "A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 12, pp. 1719, 2019.
- [10]. Salem SS, and Fouda A, "Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview," *Biological Trace Element Research*, vol. 199, no. 1, pp. 344-370, 2021.
- [11]. Asha AB, and Narain R, "Nanomaterials properties," in *Polymer Science and Nanotechnology*, Elsevier, pp. 343-359, 2020.
- [12]. Ra C, Gopalakrishnan J, and Nair PK, "Size-dependent chemistry: properties of nanocrystals," *Chemistry–A European Journal*, vol. 8, no. 1, pp. 28-35, 2002.

- [13]. Farzin A, Shokrollahi P, and Etemadi N, "Magnetic nanoparticles in cancer therapy and diagnosis," *Advanced Healthcare Materials*, vol. 9, no. 9, pp. 1901058, 2020.
- [14]. Roy I, "Therapeutic applications of magnetic nanoparticles: recent advances," *Materials Advances*, vol. 3, no. 20, pp. 7425-7444, 2022.
- [15]. Bui TMA, Tran NQ, and Pham VT, "Investigation of crosslinking, mechanical properties and weathering stability of acrylic polyurethane coating reinforced by SiO₂ nanoparticles issued from rice husk ash," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, pp. 122445, 2020.
- [16]. Liu Y, Zhang H, and Chen J, "Microfluidic nanoparticles for drug delivery," *Small*, vol. 18, no. 36, pp. 2106580, 2022.
- [17]. Rai M, Yadav A, and Gade A, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," *Biotechnology Advances*, vol. 27, no. 1, pp. 76-83, 2009.
- [18]. Singh V, Yadav P, and Mishra V, "Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials," in *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, pp. 83-97, 2020.
- [19]. Jeevanandam J, Barhoum A, Chan YS, and Chrzanowski W, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, no. 1, pp. 1050-1074, 2018.
- [20]. Kazemi N, Eftekhari A, and Alizadeh R, "Nanobiomaterials in drug delivery: from science to applications," *Polymer Bulletin*, vol. 81, no. 7, pp. 5823-5838, 2024.
- [21]. Barhoum A, Bechelany M, Makhlof ASH, and Boukherroub R, "Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials: history, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 2, pp. 177, 2022.
- [22]. Mekuye B, and Abera B, "Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications," *Nano Select*, vol. 4, no. 8, pp. 486-501, 2023.
- [23]. Liu Z, and Liang XJ, "Nano-carbons as theranostics," *Theranostics*, vol. 2, no. 3, pp. 235, 2012.
- [24]. Rangappa SM, Kumar S, and Ramesh K, "Nanoparticle-Based Polymer Composites," *Woodhead Publishing*, pp. 1-200, 2022.

- [25]. Colorado HA, Smith J, and Lee P, "Exploring the advantages and applications of nanocomposites produced via vat photo polymerization in additive manufacturing: A review," *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 1, 2024.
- [26]. Singh I, Gupta R, and Sharma V, "Carbon quantum dots: Synthesis, characterization and biomedical applications," *Turk J Pharm Sci*, vol. 15, no. 2, pp. 219-230, 2018.
- [27]. Mauri E, and Masi M, "Nanomaterials for spinal cord injury (SCI) regeneration," in *Spinal Cord Injury (SCI) Repair Strategies*, Elsevier, pp. 129-155, 2020.
- [28]. Bhartiya D, Awasthi A, and Marla D, "Synthesis methods of nanotubes," in *Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology*, Elsevier, pp. 251-280, 2022.
- [29]. Altaf AA, Khan M, and Singh R, "Titania nano-fibers: a review on synthesis and utilities," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 501, pp. 119268, 2020.
- [30]. Bayazitoglu Y, Kheradmand S, and Tullius TK, "An overview of nanoparticle assisted laser therapy," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 67, pp. 469-486, 2013.
- [31]. Ren Z, and Gao PX, "A review of helical nanostructures: growth theories, synthesis strategies and properties," *Nanoscale*, vol. 6, no. 16, pp. 9366-9400, 2014.
- [32]. Azad A, Singh P, and Sharma R, "Factors influencing the green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts: a comprehensive review," *Pharmaceutical Fronts*, pp. 1-20, 2023.
- [33]. Gupta M, Tomar RS, and Mishra RK, "Factors affecting biosynthesis of green nanoparticles," *Our Heritage*, vol. 68, no. 30, pp. 10530-10555, 2020.
- [34]. Dhand C, Kumar A, and Singh V, "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview," *RSC Advances*, vol. 5, no. 127, pp. 105003-105037, 2015.
- [35]. Ealia SAM, and Saravanakumar MP, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, pp. 1-20, 2017.

- [36]. Patil N, Sharma R, and Verma P, "Overview on methods of synthesis of nanoparticles," *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, vol. 13, no. 2, pp. 11-16, 2021.
- [37]. Abid N, Khan S, and Ali R, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 300, pp. 102597, 2022.
- [38]. Bari SS, Chatterjee A, and Mishra S, "Biodegradable polymer nanocomposites: An overview," *Polymer Reviews*, vol. 56, no. 2, pp. 287-328, 2016.
- [39]. Idris MG, Ahmed S, and Khan M, "A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting," *Applied Surface Science Advances*, vol. 18, pp. 100468, 2023.
- [40]. Bokov D, Lee J, and Zhang H, "Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, no. 1, pp. 5102014, 2021.
- [41]. Bustamante-Torres M, Lopez A, and Gonzalez R, "Polymeric composite of magnetite iron oxide nanoparticles and their application in biomedicine: a review," *Polymers*, vol. 14, no. 4, pp. 752, 2022.
- [42]. Zayed MF, and Eisa WH, "Phoenix dactylifera L. leaf extract phytosynthesized gold nanoparticles; controlled synthesis and catalytic activity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 121, pp. 238-244, 2014.
- [43]. Bordiwala RV, "Green synthesis and applications of metal nanoparticles.-A review article," *Results in Chemistry*, vol. 5, pp. 100832, 2023.
- [44]. Abdelfatah AM, El-Bendary M, and Ibrahim HM, "Green synthesis of nano-zero-valent iron using Ricinus communis seeds extract: characterization and application in the treatment of methylene blue-polluted water," *ACS Omega*, vol. 6, no. 39, pp. 25397-25411, 2021.
- [45]. Khatoon N, Mazumder JA, and Sardar M, "Biotechnological applications of green synthesized silver nanoparticles," *J. Nanosci. Curr. Res*, vol. 2, no. 107, pp. 1000107, 2017.

- [46]. Lamri M, Benabderrahmane A, and Ayadi R, "Nanotechnology as a processing and packaging tool to improve meat quality and safety," *Foods*, vol. 10, pp. 2633, 2021.
- [47]. Truffault L, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires," *Université d'Orléans*, pp. 1-150, 2010.
- [48]. Rahman MM, Islam MS, and Hossain MK, "Iron oxide nanoparticles," *Nanomaterials*, vol. 3, pp. 43-67, 2011.
- [49]. Lakhal R, "Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: Caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme rationnel," *Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT*, pp. 1-120, 2016.
- [50]. Tolod KR, Lee S, and Kim J, "Visible light-driven catalysts for water oxidation: towards solar fuel biorefineries," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 65-84, 2019.
- [51]. Pepperhoff W, and Acet M, "Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys," *Springer Science & Business Media*, pp. 1-300, 2013.
- [52]. Zhou Y, Wang L, and Zhang H, "Research Progress in β -Fe₂O₃-based Catalysts: An Overview of the Synthesis, Conversion and Applications," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. 110864, 2023.
- [53]. Tucek J, Filip J, and Zboril R, " ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 24, pp. 6483-6505, 2010.
- [54]. Kumar Y, Singh R, and Sharma P, "Current status of hematite (α -Fe₂O₃) based Z-scheme photocatalytic systems for environmental and energy applications," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 3, pp. 10742, 2022.
- [55]. Gonzalez JP, "Synthesis and characterization of iron oxide thin films for use in electrical devices," *Citeseer*, pp. 1-120, 2013.
- [56]. Blaney L, "Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications," pp. 1-100, 2007.
- [57]. Hazen RM, and Jeanloz R, "Wüstite (Fe_{1-x} O): A review of its defect structure and physical properties," *Reviews of Geophysics*, vol. 22, no. 1, pp. 37-46, 1984.

- [58]. Yu X, and Ji Z, "Grain boundary in oxide scale during high-temperature metal processing," *Stud Grain Bound Character*, pp. 1-15, 2017.
- [59]. Ali AF, Atwa SM, and El-Giar EM, "Development of magnetic nanoparticles for fluoride and organic matter removal from drinking water," in *Water Purification*, Elsevier, pp. 209-262, 2017.
- [60]. Rezanian S, Hemmati S, and Aghaie E, "Recent advances in the adsorption of different pollutants from wastewater using carbon-based and metal-oxide nanoparticles," *Applied Sciences*, vol. 14, no. 24, pp. 11492, 2024.
- [61]. Jacinto M, Silva A, and Fernandes P, "Biosynthesis of magnetic iron oxide nanoparticles: a review," *Biotechnology Letters*, vol. 43, no. 1, pp. 1-12, 2021.
- [62]. Teja AS, and Koh PY, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 55, no. 1-2, pp. 22-45, 2009.
- [63]. Rastogi A, Singh P, and Mehta S, "Biological synthesis of nanoparticles: An environmentally benign approach," in *Fundamentals of Nanoparticles*, Elsevier, pp. 571-604, 2018.
- [64]. Bulte JW, and Kraitchman DL, "Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging," *NMR in Biomedicine*, vol. 17, no. 7, pp. 484-499, 2004.
- [65]. Liu G, Zhang H, and Chen Y, "Applications and potential toxicity of magnetic iron oxide nanoparticles," *Small*, vol. 9, no. 9-10, pp. 1533-1545, 2013.
- [66]. Lungu II, Popescu C, and Iancu A, "Nanobiomaterials used in cancer therapy: An up-to-date overview," *Molecules*, vol. 24, no. 19, pp. 3547, 2019.
- [67]. Iv M, Lopez R, and Singh D, "Clinical applications of iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging of brain tumors," *Nanomedicine*, vol. 10, no. 6, pp. 993-1018, 2015.
- [68]. Tsurkan MV, Petrov P, and Schmidt H, "Progress in chitin analytics," *Carbohydrate Polymers*, vol. 252, pp. 117204, 2021.
- [69]. Bunaciu AA, Udriștioiu EG, and Aboul-Enein HY, "X-ray diffraction: instrumentation and applications," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, no. 4, pp. 289-299, 2015.

- [70]. Paqueton H, and Ruste J, "Microscopie électronique à balayage Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, P865v2, 2006.
- [71]. George G, Wilson R, and Joy J, "Ultraviolet spectroscopy: a facile approach for the characterization of nanomaterials," in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, pp. 55-72, 2017.
- [72]. Mäntele W, and Deniz E, "UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded," Elsevier, pp. 965-968, 2017.
- [73]. Tauc J, and Menth A, "States in the gap," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 8, pp. 569-585, 1972.
- [74]. De Viguerie L, "Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du 'sfumato'," *Université Pierre et Marie Curie-Paris VI*, pp. 1-120, 2009.
- [75]. Pillai PS, Thomas A, and Singh R, "Preparation of C-TiO₂ nanophotocatalyst and its used for degradation of evans blue," *Sci. Rev. Chem. Commun*, vol. 6, pp. 12-18, 2016.
- [76]. Suba S, Kumar P, and Roy S, "Microbial mediated synthesis of ZnO nanoparticles derived from Lactobacillus spp: Characterizations, antimicrobial and biocompatibility efficiencies," *Sensors International*, vol. 2, pp. 100104, 2021.
- [77]. Arakha M, Verma P, and Singh N, "Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, pp. 14813, 2015.
- [78]. Pan X, Li H, and Zhang T, "Mutagenicity evaluation of metal oxide nanoparticles by the bacterial reverse mutation assay," *Chemosphere*, vol. 79, no. 1, pp. 113-116, 2010.
- [79]. Bharathi D, Rao S, and Kumar P, "Biosynthesis of silver nanoparticles using stem bark extracts of *Diospyros montana* and their antioxidant and antibacterial activities," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 8, pp. 83-92, 2018.
- [80]. Ye Q, Wang L, and Zhang H, "Iron and zinc ions, potent weapons against multidrug-resistant bacteria," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 104, pp. 5213-5227, 2020.
- [81]. Khalid N, Ali S, and Khan R, "Fabrication of p-n heterojunction Ag₂O@Ce₂O nanocomposites enables improved photocatalytic activity under visible light," *Applied Nanoscience*, vol. 11, pp. 199-206, 2021.

- [82]. Qureshi K, Patel R, and Sharma P, "Graphene oxide decorated ZnWO₄ architecture: synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 285, pp. 778-789, 2019.

خاتمة عامة

خاتمة عامة :

انصب موضوع هذه الأطروحة حول النباتات الطبية الصحراوية النامية في منطقة وادي سوف بالجنوب الشرقي للجزائر ، والمتمثلة في: نبات *Cutandia dichotoma (Forsk.)* المعروف في الأوساط الشعبية باللمص و *Helianthemum Lippi (L) pers* المعروف بالسهمري .وتهدف هذه الدراسة إلى المساهمة في التحليل الفيتوكيميائي لهذين النباتين، وتقييم فعاليتهما البيولوجية، بالإضافة إلى استكشاف إمكانية توظيفهما في تطبيقات بيوتكنولوجية حديثة، وعلى ضوء النتائج المتحصل عليها يمكن أن نستخلص النقاط التالية:

أظهر الفحص الفيتوكيميائي للنباتين وجود مجموعة واسعة من المركبات الفعالة مثل الفينولات، الفلافونويدات، القلويدات، الصابونيات، العفصيات، الستيرويدات، التربينات الثلاثية، السكريات، والكومارينات، مع غياب الزيوت الطيارة.

استخلاص المركبات الفينولية من نباتي *Cutandia dichotoma (Forsk.)* و *Helianthemum Lippi (L) pers* باستخدام النظام العضوي (إيثانول/ماء بنسبة 30/70) ومن خلال إجراء استخلاص (سائل-سائل) باستخدام مذيبات أسيتات الإيثيل والبوليتانول. أظهر المستخلص البوتانولي مردوداً أعلى في عملية الاستخلاص مقارنة بمستخلص خلاص الإيثيل.

كشف التحليل النوعي بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) عن وجود المركبات الفينولية الرئيسية في كلا النباتين وفي جميع المستخلصات ومن أبرزها: *P-coumaric Acid* , *Chloregenic Acid*, *Caffeic Acid*, *Gallic Acid* , *Verbascoside*, *Quercetin* , *Coumarin*

وفي القياسات الكمية التي أجريت باستخدام الطرق الطيفية، فقد تم تحديد المحتوى الإجمالي للفينولات بطريقة-Folin *Ciocalteu*، والفلافونيدات باستخدام كلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$)، حيث تبين أن مستخلص خلاص الإيثيل للنباتين يحتوي على أكبر كمية من الفينولات والفلافونيدات مقارنة بالمستخلص البوتانولي.

أما دراسة النشاط البيولوجي للمستخلصات النباتية فقد شمل مايلي :

تقييم الفعالية المضادة للأكسدة باستخدام ثلاث طرق كيميائية تمثلت في: (إختبار القدرة الإرجاعية للحديد (FRAP) ، إختبار جذر الحر (DPPH) ، إختبار مولبيدات الفوسفات (PPM)) ، بالإضافة إلى الطريقة الكهروكيميائية (الفولتامترية الحلقي). والتي أبدت فيه جميع المستخلصات تأثيراً تثبيطاً معتبراً ، مما يؤهلها كمصدر طبيعي لمضادات الأكسدة. وبمقارنة مستخلصات النباتين نجد أن مستخلصات نبات *H. Lippi (L) pers* له فعالية أكبر من مستخلصات نبات *C. dichotoma* .

دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا على أربع سلالات بكتيرية (*E.Coli* , *K.pneumoniae* , *P.aeruginosa*, *S.aureus*) ، وقد أظهرت النتائج المحصل عليها أن جميع السلالات أبدت حساسية تجاه مستخلصات أسيتات الإيثيل والبتانول لكلا النباتين .

تقييم الفعالية المضادة للسكري من خلال تقدير قدرة المستخلصات على تثبيط إنزيم α - amylase والنشاط المضادة للإلتهابات بإختبار تمسخ الألبومين ، حيث أظهرت النتائج أن مستخلص أسيتات الإيثيل لنبات *Helianthemum Lippi (L) Pers* له قدرة تثبيطية أعلى مقارنة بالمستخلص البوتانولي وذلك بقيم قدرت ب 8.91 ± 0.01 mg/ml و 174.76 ± 0.28 ug/ml على التوالي.

وفي الأخير، وفي إطار البحث عن التطبيقات البيوتكنولوجية للنباتين المدروسين، تم تبني تقنيات النانو والتوليف الأخضر كخطوة استراتيجية نحو تطوير أساليب إنتاج صديقة للبيئة ومستدامة. تساهم هذه التقنيات في تعزيز كفاءة الإنتاج وتقليل الأثر البيئي، مما يفتح آفاقاً واعدة للابتكار في مجالات البيوتكنولوجيا الطبية، الحيوية، والبيئية.

وبناءً على ذلك، تم تصنيع جسيمات أكسيد الحديد النانوية (α -Fe₂O₃NPs) باستخدام مستخلصات نباتي *Cutandia dichotoma* و *Helianthemum Lippi (L) pers* ، وتوصيفها بواسطة تقنيات مختلفة تمثلت في : (UV-Vis , EDX/SEM , DRX, FTIR) ، كما تم تقييم فعاليتها البيوتكنولوجية من خلال تقدير نشاطها المضادة للأوكسدة باستخدام اختبارات CAT و DPPH، والفعالية المضادة للبكتيريا، والفعالية التحفيزية تجاه الملوثات العضوية.

أظهرت تقنيات التوصيف الطيفي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وكذلك الأشعة تحت الحمراء، نطاقات امتصاص مميزة تُعزى إلى روابط Fe-O وعلاوة على ذلك، أشار تحليل FTIR إلى أن متعدد الفينولات الموجود في مستخلصات *C. dichotoma* (Forsk.) و *H. Lippi (L) pers* يلعب دوراً مهماً في استقرار جسيمات α -Fe₂O₃ النانوية.

أشارت نتائج XRD إلى تكوين جسيمات نانوية نقية من α -Fe₂O₃ ، بحجم بلوري متوسط يتراوح بين 23.52 و 26.35 نانومتر لنبات *Helianthemum Lippi (L) pers* ، وبين 13.03 و 17.50 نانومتر لـ *Cutandia dichotoma* (Forsk.).

كما أشارت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) إلى أن الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد (α -Fe₂O₃ NPs) المحضرة أظهرت شكلاً كروياً في معظمها، في حين اتسم بعضها الآخر بأشكال غير منتظمة.

وفي سياق تطبيقات البيوتكنولوجيا، أظهرت العينات المختلفة من α -Fe₂O₃ NPs نشاطاً مضاداً للأوكسدة متفاوتاً ، وذلك في اختباري DPPH و CAT، ويُعزى هذا التفاوت إلى اختلاف تراكيز كلوريد الحديد المستخدمة في التحضير بالإضافة إلى اختلاف حجم البلورات الناتجة.

أما من حيث الفعالية المضادة للبكتيريا، فقد أظهرت الجسيمات النانوية المحضرة باستخدام نباتي *Cutandia dichotoma* (Forsk.) و *Helianthemum lippii (L) Pers* نشاطاً ضعيفاً ضد البكتيريا موجبة الغرام وسالبة الغرام.

في المقابل، أثبتت هذه الجسيمات كفاءة جيدة في التحلل الضوئي لصبغتي أحمر الكونغو وأزرق الميثيلين. حيث بلغت نسب إزالة الأصباغ باستخدام الجسيمات المحضرة من *Cutandia dichotoma* (Forsk.) 39.15% و 53.24% على التوالي، في حين وصلت إلى 72.70% و 56.29% عند استخدام الجسيمات المحضرة من *Helianthemum lippii (L) Pers* على الترتيب .

الملاحق

I الملحق

1.I. المواد الكيميائية المستعملة

الشركة	المواد الكيميائية	
Sigma Aldrich Alpha Asear	الفصل الثاني	
	Ethanol	الإيثانول (C ₂ H ₅ -OH)
	Methanol	الميثانول (CH ₃ -OH)
	Petroleum ether	ايثر البترول
	Chloroform	كلورفورم (CHCl ₃)
	Ethyl acetate	اسيتات الإيثيل (C ₄ H ₈ O ₂)
	n-Butanom	بوتانول (C ₄ H ₁₀ O)
	Folin-Ciocalteu reagent	الكاشف فولن (C ₁₀ H ₅ NaO ₅ S)
	Sodium carbonate	كربونات الصوديوم (Na ₂ CO ₃)
	Aluminium chloride	كلوريد الألمنيوم AlCl ₃
	Gallic acid	حمض الغاليك ((OH) ₃ C ₆ H ₂ COOH,H ₂ O)
	Rutin	الروتين
	Ascorbic acid	حمض الأسكوربيك (C ₆ H ₆ O ₆)
	Sulfuric acid	حمض الكبريتيك (H ₂ SO ₄)
	ferric cholride	كلوريد الحديدك
	Ammonium molybdate	مولبيدات الأمونيوم (H ₂₄ Mo ₇ N ₆ O ₂₄)
	2,2diphenyl-1-picrylhydrazyl	ثنائي فينيل بكريل هيدرازيل DPPH (C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆)
	Dimthylsulfoxide (DMSO)	ثنائي ميثيل سلفوكسيد ((CH ₃) ₂ SO)
	الفصل الثالث	
	ferric cholride	كلوريد الحديدك FeCl ₃
	Congo red	أحمر الكونغو

	Methylene blue	أزرق الميثيلين
--	----------------	----------------

2.I . الأجهزة المستعملة :

نوع	الجهاز	
Hei-VAPValue Heidolph	Rotary evaporator	جهاز التبخير الدوراني
SECOMAM PRIM LIGHT	UV-Spectro photometer	جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية
Potentiostat /Galvanostat /ZRA	Voltammetric techniques of analysis	جهاز التحليل الكهروكيميائية
Agilen Technologies Cary 630 FTIR	FTIR-Spectrophotometer	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء
XRD Mini Flex 600Rigaku	X-Ray Detector	جهاز انعراج الأشعة السينية
Phenom Prox	Scanning Electron Microscope (SEM)	الماسح المجهر الإلكتروني
SIGMA 2-16 KL	Centrifugation	جهاز الطرد المركزي
Agilent 1200	High performance liquid chromatographie (HPLC)	كروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي

الملحق II

المقالات العلمية

* Foughma, A., et al., Comprehensive study on antibacterial, antioxidant, and photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized using *Helianthemum lippii* (L.) pers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2024: p. 1-21. [DOI:10.1007/s10971-024-06617-0](https://doi.org/10.1007/s10971-024-06617-0)